ISSN: 2448-5624

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

No. 3
Enero 2018-Diciembre 2019
Publicación bianual

La energía: Hacia la sustentabilidad energética con enfoque social

Academia Mexicana de Energía, A.C.

MEMORIAS DEL CONGRESO INTERNACIONAL DE ENERGÍA DE LA ACADEMIA MEXICANA DE ENERGÍA. Núm. 3, enero 2018-diciembre 2019, 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: _____ y dirección electrónica: jacl@azc.uam.mx Editor responsable: Dr. José Antonio Colín Luna. Certificado de Reserva de Derechos al Uso Exclusivo del Título número en trámite, ISSN: 2448-5624, 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: _____ de ____ de 2023. Tamaño del archivo ___ 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 2019 (CIE 2019)/
INTERNATIONAL ENERGY CONFERENCE 2019 (IEC 2019)

CIE 2019

Congreso Internacional de Energía
International Energy Conference 2019

Memoria de la Conferencia
Conference Proceedings

"La energía: Hacia la sustentabilidad energética con enfoque social."

"Energy: Towards energy sustainability with a social approach."

Ciudad de Morelia, Michoacán., México
9 - 13 - Sept 2019

ACADEMIA MEXICANA DE ENERGÍA A. C.

PÁGINA EN BLANCO

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
Rubén Dorantes Rodríguez

VOCAL DE COMUNICACIÓN
Héctor Hugo León Santiesteban

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

VOCAL DE EVENTOS TÉCNICOS
Isaías Hernández Pérez

VOCAL DE RELACIONES INSTITUCIONALES
Rubén Vázquez Medina

PÁGINA EN BLANCO

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

RECTOR GENERAL
Eduardo Abel Peñalosa Castro

SECRETARIO GENERAL
José Antonio de los Reyes Heredia

UNIDAD AZCAPOTZALCO

Rectora en funciones
Verónica Arrollo Pedroza

UNIDAD CUAJIMALPA

Rector
Rodolfo René Suárez Molnar

Secretario
Álvaro Julio Peláez Cedrés

UNIDAD IZTAPALAPA

Rector
Rodrigo Díaz Cruz

Secretario
Andrés Francisco Estrada Alexanders

UNIDAD LERMA

Rector
José Mariano García Garibay

Secretario
Darío Guaycochea Guglielmi

UNIDAD XOCHIMILCO

Rector
Fernando de León González

Secretaria
Claudia Mónica Salazar Villava

PÁGINA EN BLANCO

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

DIRECTOR GENERAL
Mario Alberto Rodríguez Casas

SECRETARIA GENERAL
María Guadalupe Vargas Jacobo

SECRETARIO DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO
Juan Silvestre Aranda Barradas

CENTRO MEXICANO PARA LA PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA

Director
Abelardo I. Flores Vela

Subdirector de Posgrado
Gabriel Pineda Flores

PÁGINA EN BLANCO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES UNAM

Director
Antonio del Río Portilla

Secretario Académico
Camilo Alberto Arancibia Bulnes

UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

Rector
Dr. Raúl Cárdenas Navarro

Secretario General
L.E. Pedro Mata Vázquez

PÁGINA EN BLANCO

Palabras de Bienvenida

La Academia Mexicana de Energía A.C., la Universidad Autónoma Metropolitana, el Instituto Politécnico Nacional y la Universidad Nacional Autónoma de México se complacen en contar con su participación en el Congreso Internacional de Energía 2019 (CIE-2019).

El CIE-2019 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 de los sectores 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-2019 se ofrecerán conferencias Magistrales con la participación de plenaristas a nivel internacional como el Dr. Manuel Collares Pereira, de la Universidad Évora de Lisboa, Portugal; del Dr. Luis Ricárdez Sandoval de la Universidad de Waterloo, Canadá; del Dr. Humberto Marengo Mogollón, destacado doctor en ingeniería civil especialista en hidráulica; la Dra. Cecilia Martín del Campo, de la Universidad Nacional Autónoma de México y del Dr. Ignacio González Martínez, de la Universidad Autónoma Metropolitana, México. Además, se presentará la revista de investigación de la Academia Mexicana de Energía que lleva por nombre "Energy: Science, Technology and Managment". Por último, se dará a conocer la conformación de la nueva mesa directiva para el periodo 2020-2024 de nuestra Academia.

Estamos seguros de que todos los trabajos que se presentarán se encuentran son temas de punta en investigación, desarrollo tecnológico e innovación de la energía.

Esperamos que el CIE-2019 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

Chairpersons´ 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-2019) to be held in Mexico City, on September 9-13, 2019.

The IEC-2019 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-2019'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 2019, plenary lectures from world renowned researchers, such as PhD. Manuel Collares Pereira, from Évora University, Lisbon; PhD Luis Ricardez Sandoval from University of Waterloo, Canada; PhD Humberto Marengo Mogollón, leading civil engineering doctor specialist in hydraulics; phD Cecilia Martín del Campo, from National Autonomous University of Mexico; PhD Ignacio González Martinez, from Metropolitan Autonomous University, México. In addition, the research journal of the Mexican Academy of Energy will be presented, which is named "Energy: Science, Technology and Management". Finally, the formation of the new board of directors for the 2020-2024 period of our Academy will be announced.

The CIE 2019 is primed to be helpful, dynamic and exciting for us all. We look forward to meeting you in the beautiful Morelia 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
México
Coordinadora General/Conference Chairperson

Comité Académico/Academic Committee

José Antonio Colín Luna
Universidad Autónoma Metropolitana
México
Héctor Puebla Núñez
Universidad Autónoma Metropolitana
México
Carlos Omar Castillo Araiza
Universidad Autónoma Metropolitana
México.
Rafael Maya Yescas
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
México
Ma. Del Carmen Chávez Parga
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
México
Gladys Jiménez García
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
México
Gamaliel Ché Galicia
Universidad Autónoma Metropolitana
México
Rubén Dorantes Rodríguez
Universidad Autónoma Metropolitana
México
Abhishek Dutta
KU Leuven
Bélgica

Héctor Jiménez Hernández Escoto
Universidad de Guanajuato
México
Rubén Vázquez Medina
Instituto Politécnico Nacional
México
Julio César García Martínez
Universidad Autónoma Metropolitana
México
Isaías Hernández Pérez
Universidad Autónoma Metropolitana
México
Homero Jiménez Rabiela
Universidad Autónoma Metropolitana
México
Patricio J. Valadés Pelayo
Universidad Nacional Autónoma de México
México
Camilo Alberto Arancibia Bulnes
Universidad Nacional Autónoma de México
México
Jorge Ramírez Muñoz
Universidad Autónoma Metropolitana.
México
Rocío Sánchez Pérez
Instituto Politécnico Nacional
México
Ma. del Carmen Monterrubio Badillo
Instituto Politécnico Nacional
México

PÁGINA EN BLANCO

Comité Científico/ Scientific Committee

Abhishek Dutta
KU Leuven
Belgium
Ana Karina Medina Mendoza
Universidad Autónoma Metropolitana
México
Claudio Zaror Z.
Universidad de Concepción
Chile
Camilo Arancibia Bulnes
Universidad Nacional Autónoma de México
México
Carlos Aníbal Chicojay Coloma
Universidad San Carlos
Guatemala
Carlos Omar Castillo Araiza
Universidad Autónoma Metropolitana
México
Carlos A. Muñoz
Universidad Nacional de Avellaneda
Argentina
Héctor Hugo León Santiesteban
Universidad Autónoma Metropolitana
México
Héctor Poggi Varaldo
Instituto Politécnico Nacional
México
Heidi Isabel Villafán Vidales
Universidad Nacional Autónoma de México
México
Eliel Carvajal Quiroz
Instituto Politécnico Nacional
México
Elio Santacesaria

Fernando Toledo Toledo
Universidad Autónoma Metropolitana
México
Francisco Martín del Campo
Universidad Iberoamericana
México
Gamaliel Che Galicia
México

Gladys Jiménez García
Instituto Tecnológico Superior de Pátzcuaro
México
Héctor Fernando Puebla Núñez
Universidad Autónoma Metropolitana
México
Hernando Chagolla
Tecnológico Nacional
México
Hugo Joaquín Ávila Paredes
Universidad Autónoma Metropolitana
México
Ivett Montelongo Buenavista
Universidad Autónoma Metropolitana
México
Jaime Jaso López
Universidad Autónoma Metropolitana
México
Javier Antezana López
Universidad Tecnológica Nacional de Buenos Aires
Argentina
Jesús Santamaría
Universidad de Zaragoza
España
Jorge Ramírez Muñoz

Eurochem Engineering
Italy
José Antonio Colín Luna
Universidad Autónoma Metropolitana
México
José Antonio Muñoz Arroyo
Instituto Mexicano del Petróleo
México
José Juan González Márquez
Universidad Autónoma Metropolitana
México
José Luis Mandonado
Centro de Investigaciones en Óptica
México
José Luis Ramírez Cruz
Universidad Autónoma Metropolitana
México
José Ma. Ponce Ortega
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
México
Julio César García Martínez
Universidad Autónoma Metropolitana
México
Ma. de Lourdes Delgado Núñez
Universidad Autónoma Metropolitana
México
Manuel D. Gordon Sánchez
Universidad Autónoma Metropolitana
México
Margarita M. González Brambila
Universidad Autónoma Metropolitana
México
Oscar González Brambila
México
Oscar Monroy Hermosillo
Universidad Autónoma Metropolitana
México
Patricio J. Valadés Pelayo
Universidad Nacional Autónoma de México
México

Universidad Autónoma Metropolitana
México
Rafael Maya Yescas
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
México
Raúl Suárez Parra
Universidad Nacional Autónoma de México
México
Ricardo Mota Palomino
Instituto Politécnico Nacional
México
Roberto Alcántara Ramírez
Universidad Autónoma Metropolitana
México
Rocío Sánchez Pérez
Instituto Politécnico Nacional
México
Rubén Dorantes Rodríguez
Universidad Autónoma Metropolitana
México
Rubén Vázquez Medina
Instituto Politécnico Nacional
México
Sara Núñez Correa
Universidad Veracruzana
México
Víctor M. Alcántara Alza
Universidad Nacional de Trujillo
Perú

PÁGINA EN BLANCO

Índice/Contents

		Pag
	Instituciones Organizadoras/Organizing Institutions	***iii***
	Palabras de Bienvenida/ Chairpersons´ Welcome	***xi***
	Comité Organizador/Organizing Committee	***xv***
	Comité Científico/Scientific Committee	***xvii***
1/P1	Transporte excitónico y capacidad de carga/descarga en baterías a nanoescala	**1**
2/P2	Pirólisis solar: efecto de los parámetros de operación en las propiedades fisicoquímicas del carbón	**10**
3/P3	Alternativa intensificada para purificar metil-etil cetona para fines carburantes	**17**
4/P225	Contribución de los frentes fríos a la potencia del oleaje: sur de Tamaulipas y norte de Veracruz	**23**
5/P7	La explotación del gas Shale en México: ¿Una oportunidad perdida?	**28**
6/P8	Dispositivo de distribución de aire caliente para un secador por aspersión de escala-piloto	**34**
7/P10	Energía solar como fuente de desinfección del agua para consumo humano a nivel domiciliario a través de una tecnología social	**39**
8/P11	Hydrogen production in the gasification of 2-methoxy-4-methylphenol and toluene using novel catalysts Ni/Al2O3 with couples of Ru-Ca, Ru-Mg and Ru-Mg	**46**
9/P230	Eficiencia energética y emisiones de gases de invernadero en dos agroecosistemas en Oaxaca, México	**52**
10/P15	Herramienta computacional para la planeación energética	**57**
11/P16	Estimación del monto de energía en el transporte para el año 2030 en México y posibles sustitutos de combustible fósil	**61**
12/P17	Seguridad energética en México 2000-2015	**65**
13/P21	Síntesis y caracterización de nanocompósito Titania/Grafeno para aplicación en fotocatálisis	**73**

Índice/Contents

		Pag
14/P23	Aceites potenciales para la generación de biodiesel	**77**
15/P25	Validated hydrodynamic and electrochemical simulations of a cerium redox flow battery half-cell: mathematical and modelling aspects	**86**
16/P26	Síntesis de Li_2SiO_3:X (X=Eu^{2+}, Eu^{3+}) para su aplicación como fósforo luminiscente	**95**
17/P27	Clústeres de plata estabilizados en zeolitas y su uso como fósforos luminiscentes en dispositivos de iluminación	**99**
18/P28	Estudio comparativo aplicando ACV para la determinación de CO_2 en la etapa de construcción de un edificio habitacional	**103**
19/P31	Curvas de aprendizaje en la evolución tecnológica de generación de energía eléctrica por fuentes renovables en México	**107**
20/P32	Caracterización del potencial energético solar en el Centro Mexicano para la Producción más Limpia	**119**
21/P33	Optimización de producción de biodiesel a partir de higuerilla	**122**
22/P36	Resiliencia en sistemas de infraestructura complejos bajo condiciones de incertidumbre profunda: Un análisis de la infraestructura de almacenamiento y transporte de combustibles de México	**125**
23/P37	Nanofiltración solar: Estimación de permeado utilizando TRNSYS	**136**
24/P39	Análisis de eficiencia energética en una granja de producción acuícola	**140**
25/P41	Generación de biogás y biocarbono mediante la descomposición térmica de los desechos agroindustriales de mango.	**148**
26/P42	Obtención y caracterización de biodiesel mediante un diseño factorial 2^3 a partir de la semilla de higuerilla	**151**
27/P43	Generación de furfural como precursor de biocombustibles a partir del nejayote	**154**
28/P46	Reactor solar para el tratamiento de agua	**157**
29/P47	Aplicación de análisis de ciclo de vida para obtener indicadores de sustentabilidad de los procesos de refinación en México	**160**
30/P48	Coeficiente de transferencia de calor en concentrador de canal parabólico con mezcladores estáticos	**166**

Índice/Contents

		Pag
31/P51	Análisis de la respuesta de un reactor avanzado de agua en ebullición ante un accidente	**172**
32/P56	Optimización de la cadena de suministros para la producción de bioturbosina en México	**179**
33/P63	Sostenibilidad del sector energético en México de 1990 a 2015; avances y retrocesos	**186**
34/P67	Simulation of the assisted methane combustion process with solar hydrogen	**193**
35/P72	Propiedades fisicoquímicas en materiales mesoporosos Zr-SBA-15 orientados a procesos de hidrodesulfuración	**198**
36/P73	Obtención de biodiesel a partir de piñón (Jatropha curcas) como alternativa viable y ecológica de biocombustible en la Huasteca Hidalguense	**208**
37/P251	Evaluación de las emisiones producidas por un motor de combustión interna empleando una mezcla de etanol-gasolina como combustible	**213**
38/P77	Efecto del pretratamiento ácido y alcalino en la obtención de azúcares a partir de rastrojo de trigo	**219**
39/P78	Comparación del potencial de producción de biometano y cinéticas de conversión a partir de distintos tipos de aguas residuales de rastro	**223**
40/P80	Mejora de la capacidad de eliminación de contaminantes de un biofiltro de lecho escurrido utilizando sistemas de control	**228**
41/P84	Obtención de la huella de carbono del proceso de producción de frijol refrito en una empresa de alimentos mediante el enfoque de análisis de ciclo de vida para aplicación de eficiencia energética	**235**
42/P86	Valorización de subproductos en diferentes procesos en la industria siderúrgica	**242**
43/P87	Síntesis de redes de intercambio de calor con método secuencial con paro anticipado y multi-arranque	**247**
44/P89	Síntesis secuencial de redes de intercambio de calor con equipos de coraza y tubos 1-2	**252**
45/P90	Modelado de un reactor de lecho fluidizado turbulento a escala industrial para la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno	**258**

Índice/Contents

		Pag
46/P91	Sistema turbina-generador como respaldo de la producción fotovoltaica	**263**
47/P93	Piezoelectric transducers and their application to harvesting of energy produced by environmental noise	**271**
48/P94	Study of the electrodynamic -and fine structure effects produced by the presence of water in dye sensitized solar cells	**279**
49/P95	Experimentos de optimización global en síntesis de sistemas distribuidos de tratamiento de efluentes	**283**
50/P96	Pruebas y caracterización de un colector tipo Fresnel para la fundición de plástico	**289**
51/P98	Optimización de un sistema de refrigeración solar por compresión	**293**
52/P99	Simulación del balance de energía y ensayos de biodegradabilidad de vinazas de agave en un reactor anaerobio de flujo ascendente	**296**
53/P101	Verificación analítica del modelo térmico de un concentrador parabólico compuesto para aire	**300**
54/P102	Proyecto computacional para el diseño de puesta a tierra de conformidad al IEEE Std 80-2013	**305**
55/P103	Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno utilizando catalizadores NiMoWS soportados en óxidos mixtos de Al-Mg Y Ti-Mg	**311**
56/P104	Producción de H_2 a partir de la reacción WGS empleando nanopartículas metálicas soportadas en CeO_2	**318**
57/P105	Construcción y evaluación de un sistema de refrigeración solar por compresión	**323**
58/P106	Comparación de los productos de combustión del carbón mineral de varios países	**326**
59/P107	Diseño de un algoritmo para el desarrollo de sistemas fotovoltaicos	**329**
60/P110	Study of the correlation between the production of radicals OH, the degradation of pollutants and the radiative field in a photocatalytic reactor	**335**
61/P235	Modelado de un reactor tubular para obtener hidrógeno a partir de la reformación seca de etanol	**342**

Índice/Contents

		Pag
62/P113	Producción de hidrógeno en reformado de etanol en catalizadores xTi-SBA-15 con nanopartículas de Pt: síntesis directa	**346**
63/P115	Sistema de concentración solar para el suministro de calor en un proceso de desalinización	**351**
64/P119	Diseños óptimos locales múltiples en redes de intercambio de calor con topología preestablecida	**357**
65/P120	Evaluación del efecto de la carga orgánica en la digestión anaerobia de lactosuero mediante modelado matemático	**363**
66/P121	Evaluación de la producción de hidrógeno por digestión anaerobia del nejayote	**368**
67/P122	Producción fotocatalítica de hidrógeno empleando óxido de zinc modificado con lantánidos	**373**
68/P124	Parámetros de estabilización en un reactor anaerobio para la degradación de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos	**379**
69/P125	Generación de biogás a partir de residuos orgánicos como fuente de energía renovable	**384**
70/P126	Minimization of leaching water in basic catalyst for biodiesel production	**392**
71/P128	Design of aerogenerator prototype by microgeneration: didactic prototype	**396**
72/P130	Producción limpia de biodiesel mediante catálisis básica homogénea a partir de aceite de cocina de desecho	**400**
73/P133	Potential production of biodiesel and biogas through the emergent material neem	**404**
74/P142	Control de la longitud de cadena en la síntesis de Fisher Tropsch utilizando catalizadores cobalto	**409**
75/P143	Caracterización de un biorreactor de charolas con enfriamiento en la pared para la producción de compuestos de alto valor agregado a partir de subproductos agroindustriales: hidrodinámica	**411**
76/P144	Kinetic study of the oxidative dehydrogenation of ethane to produce ethylene over NiSnO	**413**

Índice/Contents

		Pag
77/P146	Obtención de películas de Fe2O3: Mn para aplicaciones solares	**417**
78/P147	Estudios experimentales y teóricos sobre los mecanismos involucrados en la carga y descarga de baterías de ion litio con un electrodo de LiFePO4: PVDF-Csp como cátodo	**423**
79/P152	Análisis de cargabilidad para la red de alimentación del sistema de transporte colectivo metro CDMX	**428**
80/P154	Diseño, construcción y evaluación de un concentrador de canal parabólico para aplicarlo a ciclo rankine orgánico	**435**
81/P155	Estudio del efecto de la intensidad y el color de la luz en la foto-reducción de ácido fórmico	**441**
82/P156	Análisis multiparamétrico de una vivienda ecológica con indicadores de sustentabilidad y eficiencia energética	**445**
83/P157	Caracterización de Hollín de Fulereno: propuesta de un nuevo material de absorción de energía solar	**449**
84/P158	Generador eléctrico modular: Stirling-concentrador solar	**453**
85/P159	Síntesis de redes de intercambio de calor con punto de pliegue y SYNHEAT: Un caso de estudio 6h-4c	**458**
86/P164	Elaboración de madera sintética a partir del reciclaje de envases asépticos multicapa	**467**
87/P168	Metodología para un diagnóstico de generación de residuos sólidos urbanos en centros de trabajo	**473**
88/P171	Modelado de la permeación de H2 a través de una membrana de Pd-Ag	**479**
89/P175	Análisis en CFD de un eyector para sistemas de refrigeración operando con distintos refrigerantes	**484**
90/P176	Determinación de las condiciones óptimas de reacción en la hidrodesoxigenación de ácidos grasos libres	**489**
91/P177	Efecto del catión pilareante en la hidrodesoxigenación de ácido oléico en la obtención de diésel verde	**495**
92/P178	Diseño, evaluación y análisis de distintas biorrefinerías lignocelulósicas productoras de ABE	**500**

Índice/Contents

		Pag
93/P182	Producción de combustibles limpios a partir de aceites vegetales empleando catalizadores de Pt soportados en arcillas pilareadas	**505**
94/P183	Caracterización de los mecanismos de adsorción en una zeolita natural y un carbón activado	**510**
95/P187	Efecto del contenido de Zn y Al en la SBA-15 sobre la adsorción de quinolina	**517**
96/P188	Modelado CFD del aprovechamiento del calor residual de una celda de combustible mediante un sistema termoeléctrico	**523**
97/P191	Evaluación de óxidos mixtos de Al2O3-TiO2 funcionalizados en reacciones de transesterificación de aceite usado	**527**
98/P192	Simulación de la producción de biogás a partir de residuos industriales que contienen fibra de álamo	**534**
99/P194	Reducción de precursores de contaminantes en combustibles fósiles mediante la adsorción con materiales mesoporosos modificados	**537**
100/P195	Correlación de la solubilidad-temperatura del MTBE presente en aguas contaminadas por hidrocarburos	**541**
101/P196	Perspectivas de tratamiento de fase libre para mejoramiento parcial de fracciones dsse petróleo para producir combustibles	**545**
102/P197	Estudio socioeconómico para la evaluación de biocombustibles sólidos: eficiencia energética y alterna en la comunidad de San Francisco Pichátaro, Michoacán, México	**553**
103/P204	Membranas de intercambio catiónico sintetizadas por electrohilado para la generación de energía azul	**559**
104/P205	Síntesis y caracterización de membranas de intercambio iónico por el método de evaporación de solvente para su uso en electrodiálisis inversa	**564**
105/P208	Toxicity of nitrogenous compounds in a fresh water system, Mexico	**569**
106/P209	Determination of hydrocarbons in groundwater systems close to a refinery in South Mexico	**572**
107/P212	Trayectorias tecnológicas del biohidrógeno con fines energéticos: 4 décadas de evolución	**577**
108/P213	Trayectorias tecnológicas del biometano como energético	**582**

Índice/Contents

		Pag
109/P214	Recuperación de calor de gases de combustión de una MTG mediante una caldera convencional	**589**
110/P215	Design of a vertical axis wind turbine with sustainable materials, Part 2: CAD design and aerodynamic modelling of flow field and evaluation of stresses	**594**
111/P217	Implementación de nanored doméstica de CD para satisfacer las necesidades de un hogar con electrodomésticos de alta eficiencia	**600**
112/P218	Perspectivas de la energía de fusión Nuclear	**604**
113/P219	Optimización de tratamiento de aguas residuales y generación de biogás	**609**
114/P228	Efecto de nanopartículas de hierro metálico en la remediación de suelo franco arcilloso contaminado con γ-hexaclorociclohexano (Lindano) en un reactor bioelectroquímico	**612**
115/P232	Design of an airlift bioreactor to capture CO_2 from a gas emission from a boiler using the microalga scenedesmus dimorphus	**622**
116/P233	Evaluación de los gases efecto invernadero producidos por el consumo de electricidad en la UAM Azcapotzalco	**633**
117/P236	Generación de biogás a partir del tratamiento de vinazas mediante biorreactores UASB y EGSB: Importancia de la caracterización de vinazas pretratadas	**638**
118/P237	Evaluación de suplementos en el suero de leche para la producción de ácido cítrico mediante Aspergillus niger	**642**
119/P249	Proceso de hidrodesoxigenación de fenol utilizando catalizadores a base de cobalto molibdeno soportados en alúmina-titania	**647**
120/P241	Optimización de un sistema de refrigeración solar por compresión	**650**
121/P243	Diseño, construcción y operación de un sistema integral para la generación eléctrica con un sistema micro hidráulico para aplicación en comunidades vulnerables	**653**
122/P244	Efecto de la temperatura en películas conductoras de VO_2 depositadas por sputtering: evaluadas en fotodegradación	**657**
123/P245	Modelado cinético de la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno a partir de experimentos dinámicos	**663**

Índice/Contents

		Pag
124/P66	Biodegradación de atrazina por Aspergillus niger utilizando residuos de nopal como cosustrato	**669**
125/P61	Biodegradación de atrazina utilizando hongos filamentosos y residuos de nopal como cosustrato	**675**
126/P203	Identificación de patrones de flujo en tuberías bifásicas usando análisis fractal de señales de voltaje	**681**
127/P180	Análisis de observabilidad de reactores biológicos para producción de biogás	**687**
128/P220	Efecto del tamaño de partícula sobre la digestión anaerobia de residuos de frutas y verduras	**693**

Transporte excitónico y capacidad de carga/descarga en baterías a nanoescala

Rubén Vázquez-Medina,
Ana Laura Quintanar-Reséndiz
Instituto Politécnico Nacional
CICATA-Unidad Querétaro
Querétaro, México
ruvazquez@ipn.mx, aquintanarr1600@alumno.ipn.mx

Juan Antonio Jiménez-García
Universidad Autónoma del Estado de México
Centro Universitario UAEM
Nezahualcóyotl, México
jajimenezg@uaemex.mx

***Resumen*— En los últimos años, el uso y diseño de las baterías se ha incrementado debido a los avances y el desarrollo continuo de la tecnología. Recientemente se han realizado innovaciones en los procesos de fabricación enfocados a optimizar el almacenamiento de energía en nanobaterías. La carga lenta, aunque logra un estado de carga cercano al 100%, es ineficiente en tiempo, lo que hace que sea una de las condiciones de operación más analizadas por la comunidad científica. Al respecto se han desarrollado modelos que permiten cargar rápidamente una batería sin perjudicar su estado de salud, minimizando su desgaste y logrando un estado de carga cercano al 100%. Modelos como estos han sido propuestos por Friis y Huber 2016 [1], Ponce *et al.* en 2017 [2] y Campaioli *et al.* en 2017 [3]. Adicionalmente, existe el fenómeno conocido como ENAQT para el transporte de energía, el cual ocurre comúnmente durante el proceso de fotosíntesis y puede considerarse en el mecanismo de transporte de energía en la carga y descarga de baterías. Además, a la fecha no se han reportado modelos realizables electrónicamente que muestren lo que teóricamente se ha descrito por Campaioli *et al.* [3]. De esta manera en este trabajo se identifican los problemas de investigación que se pueden enfrentar al analizar el fenómeno de carga/descarga de baterías, y se sugiere una arquitectura que, desde el punto de vista clásico, ayude a comprender prácticamente lo que Campaioli *et al.* [3] han reportado. En este sentido, se propone adicionalmente el uso de modelos basados en osciladores armónicos propuestos por Friis y Huber en 2016 [1] y se toman en cuenta los conceptos asociados al fenómeno de transporte de energía ENAQT. Además, este modelo simula el fenómeno de transporte excitónico que ocurre en los procesos de carga y descarga de las baterías.**

Keywords*— *Baterías a nanoescala, Carga/descarga de energía, Transporte de energía ENAQT, Modelo de carga/descarga de baterías.

I. INTRODUCCIÓN

La sociedad actual es extremadamente dependiente de la energía en todas sus formas. La disponibilidad de la energía es necesaria para alimentar dispositivos electrónicos y múltiples sistemas de transporte. Un informe reciente de la Administración de Información de Energía de EUA [4] predice que el consumo de energía del mundo aumentará en las próximas décadas. Los combustibles fósiles, como el carbón, el petróleo y el gas natural han sido muy utilizados debido a su legado e innovaciones científicas; sin embargo, es inevitable que en el futuro estas fuentes de energía no renovables se agotarán [5,6]. Además, estas fuentes de energía contribuyen al calentamiento global a través de los gases de efecto invernadero, lo que produce un importante impacto ambiental [5,6]. La emisión de gases de efecto invernadero, a partir de combustibles fósiles, puede reducirse mediante el uso de energías alternativas, como la energía nuclear [7,8] y la energía renovable [9]. En general, ambas energías tienen sus desafíos. Por ejemplo, los desechos de la energía nuclear pueden ser radiactivos por miles de años y una gestión inadecuada puede tener consecuencias desastrosas [10]. Las fuentes de energía renovables son la energía solar, eólica, mareomotriz y geotérmica [11]. El principal reto de estas fuentes es que su factor de planta es bajo y su disponibilidad puede estar limitada en momentos de gran demanda, ya que dependen del tiempo, la ubicación y el clima. Por lo tanto, una condición importante que debe considerarse en las fuentes de energía renovable es que requieren de un sistema de almacenamiento. La gran ventaja de las fuentes de energía renovable son su seguridad y la producción de energía limpia (bajo nivel de contaminantes).

Las baterías son dispositivos de uso común para almacenar la energía generada por fuentes renovables [12,13]. Son útiles para proporcionar energía a los dispositivos móviles (celulares, computadoras portátiles, tabletas), relojes y vehículos eléctricos (VE), esto en función del uso es su tamaño y durabilidad. Así, especialmente el mercado de VE puede requerir gran cantidad de baterías, ya que existe un creciente aumento de las ventas VE; aunque esta tendencia es difícil de predecir debido a factores como el costo, la tecnología, la infraestructura, la aceptación del consumidor y regulaciones gubernamentales [14-16]. Por otro lado, el aumento en el costo de los combustibles y la tendencia a mejorar las condiciones ambientales, así como la reducción del impacto ambiental, derivado de las acciones de movilidad por una mayor conciencia relacionada al calentamiento global, y al marco regulatorio que está surgiendo para combatirlo, los vehículos eléctricos se están convirtiendo en una opción real y efectiva para quienes desean comprar un vehículo.

Aunque existen baterías construidas de distintos materiales como plomo-ácido, níquel-cadmio, níquel-metal hidruro, las baterías de ion litio y de polímero de ion-litio son actualmente una de las tecnologías más aceptadas. Esto se debe a su alta densidad de almacenamiento de energía, larga vida útil, baja

autodescarga, poca toxicidad y de carga fácil. Por ello, la comunidad científica orienta sus esfuerzos a los procesos de fabricación, optimización y carga/descarga de baterías. [13, 17, 18], sobre todo porque se diseñan bajo el concepto de "recargables". Este concepto supone fundamentalmente que las reacciones electroquímicas que ocurren en su interior son eléctricamente reversibles; esto es, cuando la reacción electroquímica tiene lugar en un sentido, se desgastan los materiales con los que está construida la batería mientras se genera una corriente eléctrica; pero para que la reacción electroquímica tenga lugar en sentido inverso, se hace necesaria una corriente eléctrica que permita regenerar los materiales que antes se consumieron.

Durante estos procesos en los que tienen lugar reacciones electroquímicas definidas como eléctricamente reversibles, se tienen desafíos para supervisar y controlar el estado de carga (EDC), el estado de salud (EDS) y la temperatura de la batería. Las consecuencias de una inadecuada supervisión y un control deficiente sobre la batería pueden llevar a una disminución de su rendimiento, una degradación rápida y, lo que es peor, un daño que puede derivar en una explosión. Esto sería perjudicial para los dispositivos y sistemas tecnológicos alimentados por batería, lo que puede repercutir en un importante riesgo de salud para los usuarios. Por lo tanto, es de suma importancia mantener los estados de salud y de carga de la batería dentro de su rango de operación seguro, que está limitado por el voltaje, la temperatura y la corriente [19]. De esta manera, los sistemas tecnológicos que emplean baterías deben estar equipados con un sistema de administración de la batería (SAB), el cual pueda, a partir de módulos de hardware y software, realizar la gestión sobre la funcionalidad, variables y recursos de la batería. El diseño de un SAB ha sido un importante objetivo de estudio, ya que es un sistema que proporciona información relevante del estado de carga, capacidad, parámetros de impedancia, potencia disponible, estado de salud y vida útil restante de una batería. Esta información resulta relevante para el sistema que usa esa batería; por ejemplo, un SAB ayudará a determinar el tiempo de autonomía del dispositivo y de esta manera el usuario tendrá certeza sobre las decisiones que deberá tomar considerando el uso de tal dispositivo. De esta manera, se han desarrollado y aplicado diferentes técnicas para simular el comportamiento y supervisión de las distintas variables de una batería, para una adecuada gestión de la energía que tiene almacenada.

Así, este trabajo está organizado de acuerdo con lo siguiente. La Sección **II** muestra el contexto de la investigación destacando la importancia de estudiar temas relacionados con baterías. La Sección **III** describe, de manera, general el fenómeno de transporte de energía asistido por ruido, incluyendo una breve descripción de los modelos clásicos que se han desarrollado para explicar este fenómeno. La Sección **IV** presenta una panorámica sobre los modelos de baterías que han sido desarrollados para estudiar su comportamiento considerando diversas variables. La Sección **V** describe los modelos relacionados específicamente con los procesos de carga/descarga de nanobaterías, y se introduce brevemente el concepto de batería cuántica. La Sección **VI** hace una reseña de los problemas que se identifican como abiertos en el estudio de baterías. La Sección **VII** describe una estrategia para el estudio de los problemas identificados en la sección VI. Finalmente, la Sección **VIII** muestra las conclusiones de esta investigación.

II. CONTEXTO DE LA INVESTIGACIÓN

Las baterías se han convertido en elementos fundamentales para la movilidad de la sociedad moderna. El desarrollo continuo de nuevas tecnologías de materiales (químicos y electrodos) de baterías ha nutrido el progreso en la construcción de mejores baterías. En la última década, los desarrollos de materiales se han enfocado hacia nuevos procesos de fabricación usando materiales nanoestructurados y configuraciones no convencionales (emergentes), orientadas al almacenamiento de energía en dispositivos a nanoescala. Estos dispositivos, comúnmente llamados nanobaterías, se fabrican con tecnología en la escala nanométrica (del orden de 100 nanómetros). Estos dispositivos pueden ser de tamaño nanométrico o pueden ser a macro escala, pero usando nanotecnología. Las nanobaterías pueden combinarse para funcionar como una macrobatería, como ocurre dentro de una batería de nanoporo. La pretensión en el uso de la nanotecnología es que existan baterías que mejoren muchas de las deficiencias de la actual tecnología, tales como el tamaño, el tiempo de recarga, la degradación de sus componentes, el volumen y la densidad de potencia. En este sentido el transporte de energía a nanoescala ocurre en la forma de excitones, y es el tema principal en proceso de fotosíntesis, así como en un amplio rango de dispositivos nanoestructurados como celdas solares, diodos emisores de luz, transistores excitónicos y nanobaterías. De particular importancia es la relación entre el transporte excitónico de energía y el desorden a nanoescala, lo que define las características funcionales de los materiales moleculares y nanoestructurados.

Considerando el proceso de recarga se pueden identificar varios problemas. En particular, cuando una batería ion Litio tradicional se recarga demasiado rápido, se crea un cuello de botella en el que el Litio, moviéndose a través del líquido del electrolito desde el electrodo negativo al positivo, retrocede en la superficie del líquido. Pero, si esta batería se recarga de manera lenta, el Litio se "esconde" en el espacio vacío y no causa ningún problema en el proceso. En los procesos de recarga, se tiene en cuenta que el electrólito líquido es inestable en presencia del Litio y causa muchos problemas, incluso el estallido de la batería misma, por esto se recomienda que una batería de Litio se recargue lentamente.

En cuanto al tiempo de recarga, Campaioli *et al.*, en 2017 [3] publicaron un trabajo sobre la carga rápida y eficiente de nanobaterías, que aprovecha la ocurrencia de fenómenos cuánticos colectivos. Estos fenómenos se han estudiado para aplicaciones relacionadas con el procesamiento de la información (informática y comunicaciones seguras), y han demostrado ofrecer ventajas sustanciales. Muy recientemente, las posibles ventajas que ofrecen estos fenómenos han recibido atención en el contexto de las baterías [29-36]. En este sentido, investigaciones recientes han demostrado que el entrelazamiento cuántico puede permitir que se extraiga más trabajo de una nanobatería, que el que sería posible sin considerar el entrelazamiento cuántico. En particular, Campaioli *et al.* [3] tomaron en cuenta el entrelazamiento cuántico para mostrar que se puede mejorar el proceso de carga

de las nanobaterías. Ellos descubrieron también que el proceso puede no requerir necesariamente el entrelazamiento cuántico; sin embargo, sí requiere de operaciones que tengan el potencial de generar estados entrelazados. Finalmente, demostraron que para nanobaterías acopladas localmente, la ventaja cuántica puede ampliarse en función del número de nanobaterías que interactúan. En este estudio, Campaioli *et al.* [3] tienen en cuenta que la ventaja cuántica no está exenta de límites, y derivan el límite superior de cuánto más rápido se puede cargar una colección de baterías con la ayuda de fenómenos cuánticos. En general, los resultados de Campaioli *et al.* [3] pueden conducir a métodos para mejorar los procesos de carga de energía en baterías a nanoescala, y ayudan a comprender mejor cómo se relacionan la teoría cuántica y la termodinámica. Estos resultados pueden aprovecharse para proporcionar una carga óptima para dispositivos que dependan de baterías a nanoescala.

En cuanto a la degradación de componentes, el volumen y la densidad de potencia en las baterías, se hace necesario el planteamiento de modelos que permitan el estudio y análisis de comportamiento considerando estas variables. Para esto, se han encontrado varios trabajos de investigación que proponen diversos modelos de baterías con la finalidad de estudiar, analizar y simular diversos aspectos relacionados con el comportamiento térmico y eléctrico de las baterías. Estos modelos pueden ser del tipo analíticos, eléctricos ECM (*Equivalent Circuits Models*) y en el dominio de las frecuencias. En cuanto al modelado, un aspecto muy importante es definir un procedimiento que permita determinar para cada modelo el valor de los parámetros que precisen su adecuada aplicación, considerando diversos factores como el estado de carga de la batería, la corriente de descarga o la temperatura. Por ejemplo, Rahmoun y Biechl en 2013 [27] propusieron un conjunto de circuitos equivalentes aplicable a baterías de Litio. Este modelo se propuso con la finalidad de determinar el estado de carga de las baterías con base en circuitos electrónicos y filtros de Kalman. Otro ejemplo, es el trabajo propuesto por Nikolian *et al.* en 2016 [37], en el que se desarrollaron modelos ECM para celdas de baterías de ion Litio. En este trabajo se consideraron diferentes temperaturas e incorporaron las pruebas de caracterización (normal y avanzada), las topologías ECM usando el modelo de Thévenin de primero y segundo orden, el estado de carga (SOC: *State Of Charge*) basados en CC (*Couloumb counting*) y filtrado de Kalman (KF), y finalmente, incorporaron la validación de perfiles a través de las pruebas de pulso de descarga (DDPT: *Dynamic Discharge Pulse Test*).

Dada la física que subyace en su construcción, y en cuanto al planteamiento de modelos útiles, se debe tener en cuenta, para el análisis y descripción de comportamiento de las nanobaterías, el uso de la simulación de dinámica molecular, tal como lo hizo Ponce, Galvez y Seminario en 2017 [2] para investigar la carga inicial de las nanobaterías de ion Litio, en las cuales se tiene un ánodo de grafito y sal de hexaflourfosfato de Litio (LiPF6) disuelto en un solvente de carbonato etileno (CO3C2H4), y aplicando campos eléctricos para simular las fuentes de voltaje. En su estudio Ponce, Galvez y Seminario, reportaron variables dependientes del tiempo tales como energía, temperatura, volumen, polarización y desplazamiento cuadrático medio cuando se estudia el comportamiento de los iones de Litio, viajando del cátodo al ánodo a través de concentraciones específicas de electrolito. Así mismo, Ponce, Galvez y Seminario reportaron variables dependientes del campo externo y la carga de voltaje, tales como la corriente, la resistencia, la densidad de corriente, la conductividad y la resistividad. Finalmente, en su estudio Ponce, Galvez y Seminario, estimaron esas mismas variables cuando al modelo que propusieron le agregaron una interfaz de electrolito sólida (SEI: *Solid Electrolyte Interphase*) para estudiar el mecanismo de difusión de los iones de Litio a través de la SEI [38].

III. TRANSPORTE DE ENERGÍA ASISTIDO POR RUIDO

a. Fenómeno de ENAQT

Existe un fenómeno que es conveniente estudiar para relacionarlo con el análisis del comportamiento eléctrico y térmico de las baterías. Este fenómeno es conocido como transporte de energía ENAQT (*Enviroment Assited Quantum Transport*). Así, en los últimos diez años se han generado trabajos de investigación que simulan y demuestran, a través de sistemas cuánticos y clásicos, el fenómeno ENAQT [39-40]. El transporte de energía es una característica común en fenómenos físicos, químicos y biológicos (descripción de la fotosíntesis), así como en sistemas bioinspirados. El transporte de energía ocurre en plantas, algas y algunas bacterias, y consiste en la conversión de la energía solar en energía química para sintetizar moléculas orgánicas.

En particular, el transporte de energía inicia en los sistemas biológicos cuando la clorofila recibe la energía solar a partir de la captación de fotones; luego, esta energía se transporta por una red de transporte para almacenarse en moléculas ATP (*Adenosie Triphosphate*), las cuales se utilizan por los organismos vivos para dar energía en las reacciones químicas. Este proceso biológico involucra una alta eficiencia (cerca del 100%) en el transporte de energía desde el punto en que se recibe hasta el punto en que se aprovecha. Este es el concepto que se pretende aprovechar en el estudio de baterías: el máximo aprovechamiento de energía en la carga de energía.

Esta alta eficiencia en el transporte de energía en la fotosíntesis han sido objeto de estudio y existe el interés adicional de que puede tratarse como un fenómeno de naturaleza cuántica, pero que puede emularse a través de modelos clásicos. Esto aún no se ha corroborado totalmente, pero de ser el caso sería un resultado importante. El hecho conocido es que bajo ciertas circunstancias es posible establecer un análogo clásico que reproduzca de manera global la física emergente de un fenómeno cuántico. Esta posibilidad es útil en la descripción del fenómeno de la fotosíntesis, ya que el proceso molecular puede describirse por medio de un sistema clásico que consiste en un conjunto de osciladores interconectados. Se trate de un problema clásico o cuántico, la mayor dificultad es que este proceso se tiene que modelar por medio de un sistema abierto. Se ha conjeturado que la fotosíntesis se encuentra inevitablemente afectado por el ruido térmico (ruido ambiental o del entorno), y aún más, que es este ruido contribuye favorablemente al transporte eficiente de la energía. Entonces, se ha sugerido que la alta eficiencia en el transporte de energía surge precisamente de la interacción dinámica entre el comportamiento del proceso biológico y el desfasamiento del

ruido, y este fenómeno es precisamente el transporte de energía ENAQT, mencionado antes.

Aunque parezca que el ruido puede ser perjudicial para una red de transporte de energía, se ha demostrado que para sistemas cuánticos que evolucionan coherentemente, la presencia de algún ruido puede mejorar, inexplicablemente, el transporte de energía haciéndolo más eficiente.

Algunos trabajos que estudian este fenómeno utilizando sistemas cuánticos pueden consultarse en las referencias [19, 39, 41-44]; mientras que algunos trabajos que usan modelos clásicos pueden consultarse en las referencias [46-49]. Cabe mencionar que hasta ahora la realización y el estudio experimental de los modelos cuánticos tiene inconvenientes y limitaciones; por ello, la conveniencia de apoyarse en modelos clásicos para el estudio de este fenómeno.

b. Modelos clásicos del fenómeno ENAQT

Los modelos clásicos para el fenómeno ENAQT consisten en un conjunto de *n* osciladores acoplados armónicamente, cada uno de ellos con masa *m* y frecuencia *f*. En estos modelos se introduce una variación aleatoria de la frecuencia en algún componente del circuito o de los acoplamientos. Desde el punto de vista teórico, este modelo puede expresarse como un sistema de ecuaciones estocásticas, que sólo bajo una condición muy particular (fluctuación muy rápida del ruido) puede tratarse analíticamente; en otro caso, es necesario usar simulaciones numéricas. El equivalente cuántico de este sistema de osciladores se consigue cuando se describe por medio de un Hamiltoniano y se compara con el llamado Hamiltoniano cuántico de amarre fuerte (*tight binding*) que produce las mismas ecuaciones. Cabe aclarar que una descripción Hamiltoniana de un sistema (clásico o cuántico) sólo es posible si el sistema es conservativo, es decir no disipativo, y este no es el caso de un sistema abierto. Es decir, el sistema de osciladores que se propone es conservativo y el ruido que se introduce simula el ambiente externo del oscilador.

Los resultados experimentales que se han reportado en publicaciones sobre el fenómeno ENAQT han utilizado sistemas mediante osciladores eléctricos, a los cuales se les ha ajustado la frecuencia de oscilación mediante fluctuaciones aleatorias inducidas al modificar la capacitancia en el capacitor involucrado. Un trabajo que se puede considerar al respecto es el trabajo publicado por León-Montiel et al. [48], el cual utiliza un circuito RLC como oscilador, en donde las variaciones de la capacitancia se consideran fluctuaciones de frecuencia estáticas, que serán modificadas gradualmente siguiendo una distribución Gaussiana (ver Fig. 1).

Otro trabajo, con resultados experimentales, es el propuesto por León-Montiel et al. [50], el cual consta de una red de tres osciladores interconectados entre sí por capacitores, a uno de los cuales se le incorpora ruido con una distribución estadística muy particular. Así, el transporte de energía recae en el oscilador 2, al obtener la energía disipada por el oscilador 1. En este caso, el efecto del ruido es crear nuevas rutas de transporte de energía del sistema de alta eficiencia a través de uno de los osciladores. En este caso, León-Montiel et al. [50] emplearon para producir las señales de ruido amplificadores operacionales y componentes eléctricos pasivos.

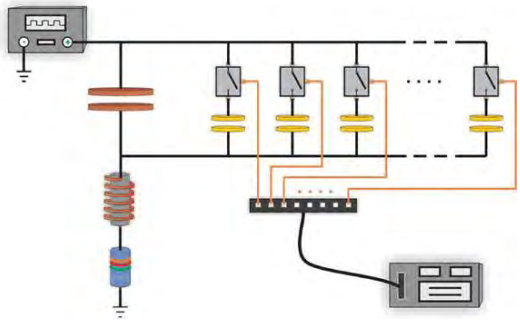


Figura 1. Esquema del oscilador eléctrico RLC con frecuencia aleatoria amortiguada.

IV. MODELOS DE BATERÍAS

Se han generado diversos modelos que ayudan a representar y comprender el comportamiento de las baterías. Por ejemplo, en 1992 Salameh, Casacca y Lynch [20], presentaron modelos eléctricos que describen el comportamiento de una batería considerando su proceso de autodescarga, capacidad de almacenamiento, resistencia interna, sobre carga y temperatura exterior.

En este trabajo se toma como punto de partida que la energía almacenada en una batería es una energía química que se transforma en energía eléctrica a través de reacciones electroquímicas reversibles. Los modelos que se proponen son circuitos eléctricos con componentes no lineales que se estiman a partir de especificaciones de fabricantes y datos experimentales. Se ofrecen distintas gráficas que muestran el comportamiento de distintas variables y parámetros de las baterías tales como: capacitancia, resistencia interna, resistencia de autodescarga y sobrecarga (*overvoltage*); y a partir de ellos, muestran los procesos de carga y descarga, tanto teóricos como experimentales, de la batería en función de demandas específicas de corriente.

Existen otros modelos de baterías como el propuesto por Rakhmatov *et al.* en 2000 [21], el cual fue desarrollado para describir el comportamiento del ciclo de envejecimiento de las baterías, Otro modelo es el que propusieron Rong y Pegram en el 2006 [22], el cual predice la cantidad de energía residual de una batería al considerar la temperatura y el ciclo de envejecimiento. Otro más es el que propusieron Dees *et al.* en el 2002 [23], con el cual se identifican los procesos que limitan el rendimiento de las celdas dentro de una batería. También Kroeze y Krein en el 2008 [24], mostraron simulaciones con base en circuitos equivalentes para caracterizar la dinámica eléctrica de las baterías. En el mismo sentido, Chen y Rincon en el 2006 [25], mostraron un modelo eléctrico que predice el rendimiento de las baterías durante su uso.

Existen dos modelos que particularmente han llamado nuestra atención. El primero de ellos fue desarrollado por Brenna *et al.* en 2016 [26], el cual es un modelo de primer orden que considera que el estado de carga de la batería es directamente proporcional a su temperatura y la corriente de suministro. El otro modelo es que el propusieron en 2012 Rahmoun y Biechl [27], el cual resulta ser un modelo de segundo orden Cárdenas, cuyos parámetros son variables que dependen del estado de carga de la batería. De estos dos trabajos

Cárdenas et al. en 2018 [28], tomaron en cuenta los datos experimentales sobre el voltaje de la batería para proponer un modelo que considere el estado de carga de la batería de ion litio para diferentes temperaturas y corrientes de suministro cuando la batería se usa en un vehículo eléctrico.

V. MODELOS PARA CARGA/DESCARGA DE NANOBATERIAS

Las baterías se han convertido en elementos fundamentales para la movilidad de la sociedad moderna. El desarrollo continuo de nuevas tecnologías de materiales (químicos y electrodos) de baterías ha nutrido el progreso en la fabricación de mejores baterías. En la última década, los desarrollos de materiales se han enfocado hacia nuevos procesos de fabricación usando materiales nanoestructurados y configuraciones no convencionales (emergentes), orientadas al almacenamiento de energía en dispositivos a nanoescala.

Las baterías clásicas son dispositivos electroquímicos que almacenan la energía que se les suministra a través de una fuente externa, para poder posteriormente suministrar energía a otros dispositivos. Estos dispositivos son de una utilidad imprescindible en la actualidad, y los requerimientos principales que se les puede imponer son: ***carga rápida*** con un alto estado de carga y manteniendo un buen estado de salud en el tiempo, ***tamaño reducido*** para aplicaciones específicas en dispositivos móviles y autos eléctricos, y una ***alta capacidad de carga*** para lograr una mayor autonomía en el tiempo de los sistemas y dispositivos que las utilizan.

En 2013, Alicki y Fannes [29] introdujeron el concepto de batería cuántica como un dispositivo mecánico cuántico de tamaño pequeño que permite almacenar energía temporalmente. Una batería cuántica se considera como un tipo particular de nanobatería que requiere el uso de una gran cantidad de condensadores a nanoescala, y cuyo comportamiento se basa en los efectos cuánticos para el almacenamiento de energía. En la fabricación convencional, estos condensadores consisten en un par de placas conductoras (electrodos), separadas por un material aislante. En esta estructura, al aplicar voltaje se produce un campo eléctrico en el material aislante, y se almacena la energía. Sin embargo, estos dispositivos convencionales pueden contener una cantidad limitada de carga, y si se sobrepasa se forman arcos eléctricos que descargan la batería, e incluso pueden dañarla. Si en vez de esto los condensadores se construyen como matrices a nanoescala (electrodos separados unos 10 nanómetros o 100 átomos), los efectos cuánticos suprimirían estos arcos.

En los últimos años se ha investigado que los condensadores a nanoescala exhiben unos tipos de campos eléctricos inusualmente grandes, lo que sugiere que el tamaño tan pequeño de los dispositivo es responsable de disminuir la pérdida de energía. En este sentido, un campo eléctrico grande representa una densidad eléctrica también grande que podría utilizarse para almacenar energía en mayor medida comparado con los métodos actuales. Es importante destacar que las baterías cuánticas digitales se podrían fabricar utilizando tecnologías litográficas de manufactura de circuitos integrados usando materiales de bajo costo y no tóxicos, tales como el hierro y el tungsteno, en lugar de silicio. Así, los dispositivos resultantes, en principio, desperdiciarían poca energía durante la absorción y liberación de electrones.

Friis y Huber propusieron en 2016 [1] un conjunto de osciladores armónicos para modelar baterías y con ello estimar las limitaciones impuestas por las restricciones en la transferencia de energía a dispositivos de almacenamiento; esto es, el proceso de carga de baterías. En su estudio Friis y Huber [1] suponen que las baterías están inicialmente descargadas y, por lo tanto, no tienen energía extraíble. Esto es, ellos consideran que las baterías vacías están en equilibrio térmico con el medio ambiente y se describen por estados térmicos a la temperatura ambiente. También estudiaron el aumento de la energía en las baterías, a partir de un incremento fijo ΔE, pudiendo ofrecer diferentes velocidades, precisiones y fluctuaciones de energía durante el proceso de carga. Particularmente, Friis y Huber [1] se enfocaron en la precisión de carga óptima, que es de mucho interés práctico, ya que es deseable que una batería cargada pueda entregar la energía esperada, no más ni menos energía. Finalmente, Friis y Huber [1] determinaron las limitaciones de la velocidad, precisión y fluctuación de energía durante los procesos de carga unitaria.

Han surgido otros estudios similares al de Friis y Huber [1], que han demostrado que la energía puede depositarse, a una alta velocidad, en una colección de sistemas cuánticos. En estos otros estudios, los esquemas propuestos, para baterías cuánticas, se basan en el uso de interacciones globales de muchos cuerpos.

A partir del concepto de batería cuántica, Zheng *et al.* [51] consideraron un campo de carga armónica como un cargador de energía para este tipo de baterías consistentes en un conjunto de átomos de dos niveles. Bajo este contexto, Zheng *et al.* [51] mostraron que se logra la carga completa de los átomos que no interactúan, lo que muestra una mejora sustancial con respecto a los campos de carga estática que se han propuesto por autores anteriores. Zheng *et al.* [51] en su propuesta involucran las interacciones repulsivas de los átomos, lo que permite que la carga completa se logra en un período de tiempo más corto en el caso de no interacción, dando una ventaja para la carga. Luego, excluyendo el campo de carga, ellos indujeron una transición de fase cuántica por interacciones atractivas átomo-átomo, y los átomos que interactúan se degeneran en el estado fundamental. Zheng *et al.* [51] encontraron que los estados degenerados desempeñan un papel negativo en la carga debido a las energías sin gap. Además, mostraron que los átomos con fuertes interacciones atractivas no se pueden cargar completamente, lo que se acompaña de una caída de la energía máxima almacenada.

VI. PROBLEMAS ABIERTOS IDENTIFICADOS

Con lo analizado hasta el momento, básicamente se identifica cuatro problemas que deben atenderse desde el punto de vista de una investigación científica. Estos problemas se resumen a continuación:

i) **Sobre alternativas más eficientes de carga de baterías.** Teóricamente Campaioli *et al.* [3] han demostrado que, cuando se conectan varias baterías a nanoescala, estas se pueden cargar más rápido y de manera más eficiente que si cada batería se carga individualmente. La mejora se sugiere por la ocurrencia de los fenómenos cuánticos colectivos, que pueden explicarse con base en la termodinámica cuántica, la cual se refiere al estudio de

cómo los efectos cuánticos influyen en las leyes tradicionales que rigen la energía y el trabajo. ¿Será posible proponer un modelo que pueda implementarse electrónicamente, el cual permita demostrar el resultado de Campaioli *et al.* de manera práctica?

ii) **Sobre el modelado de baterías a partir de osciladores armónicos.** Friis y Huber en 2016 [1] modelaron baterías a partir de un conjunto de osciladores armónicos con la idea de cuantificar las limitaciones de velocidad, precisión y fluctuación de energía en la carga de baterías. Considerando que las baterías pueden modelarse a través de osciladores armónicos, ¿Será posible, usando modelos clásicos realizables electrónicamente, determinar las limitaciones de velocidad, precisión y fluctuación de energía en la carga de baterías, para luego contrastarlas con las reportadas en el estudio de Friis *et al.*, ¿Qué otros modelos similares a los de Friis y Huber pueden proponerse para el estudio de los procesos de transporte excitrónico y carga/descarga de las nanobaterías?,

iii) **Sobre implementación electrónica de modelos de baterías.** Ponce *et al.* en 2017 [2], usando simulaciones de dinámica molecular, plantearon un modelo para investigar la carga inicial de nanobaterías de ion de Litio y reportaron el comportamiento de diversas variables dependientes del campo externo y el voltaje aplicado, y también reportaron el comportamiento de variables dependientes del tiempo. A partir de esos resultados y de otros similares, ¿Qué consideraciones se deben tener en cuenta para proponer un modelo de las nanobaterías que pueda implementarse electrónicamente y permitan estudiar el transporte excitrónico y los procesos de carga/descarga en las nanobaterías, sin que necesariamente se realicen simulaciones de dinámica molecular?

iv) **Sobre la eficiencia en el transporte de energía cuando se carga/descarga una batería.** Considerando que la eficiencia en el transporte de energía puede mejorarse con base en la interacción dinámica entre el comportamiento de un proceso y el desfasamiento del ruido del ambiente que lo rodea (fenómeno de transporte de energía ENAQT), ¿Será posible aprovechar el fenómeno ENAQT para aumentar la eficiencia en el tiempo de carga y la energía almacenada en una batería?, ¿Será posible proponer un modelo clásico, realizable electrónicamente, que permita estudiar y analizar el comportamiento del tiempo de carga y la máxima energía almacenada en baterías?

Así, se puede estimar como problema general que no existen modelos reportados, que sean realizables electrónicamente, para mostrar lo que Campaioli *et al.* [3] demostraron teóricamente en 2017, en relación con que es posible cargar baterías a nanoescala rápida y eficientemente, cuando se conectan varias de ellas durante el proceso de carga.

Los modelos de baterías propuestos por Friis y Huber en 2016 [1], que se basan en un conjunto de osciladores armónicos para cuantificar las limitaciones de velocidad, precisión y fluctuación de energía en la carga de baterías, y el modelo propuesto por Ponce *et al.* en 2017 [2], obtenido para simulación de dinámica molecular, para describir variables dependientes del voltaje aplicado y las variables dependientes del tiempo en los procesos que ocurren en las baterías, no han sido reportados en implementaciones electrónicas para mostrar lo que Campaioli *et al.* [3] demostraron. En ningún caso, los modelos que se han propuesto para el estudio y análisis del proceso de carga de las baterías consideran el fenómeno de transporte de energía ENAQT.

VII. ESTRATEGIA PROPUESTA

Con base en los modelos propuestos por Friis y Huber en 2016 [1], y por Ponce *et al.* en 2017 [2], es posible plantear una estrategia que permita a través de una realización electrónica aprovechar los conceptos relacionados con el fenómeno ENAQT. Esta estrategia puede contribuir a mostrar, a través de sistemas clásicos, lo que Campaioli *et al.* demostraron teóricamente en 2017 [3] en relación con la posibilidad de cargar, rápida y eficientemente, baterías a nanoescala cuando se conectan entre ellas durante el proceso de carga. De esta manera, la estrategia que se sugiere considera las siguientes siete acciones:

i) **Revisión y análisis de requisitos y consideraciones para definir un modelo útil.** Esto deberá contribuir a proponer los alcances y especificaciones de, al menos, un modelo de baterías y/o nanobaterías que pueda llevarse a una realización electrónica y que sea útil para estudiar el transporte excitrónico y los procesos de carga/descarga, sin que necesariamente se realicen simulaciones y estudios de dinámica molecular.

ii) **Proponer y analizar modelos realizables electrónicamente**. Estos modelos deben ayudar en el estudio de los procesos de transporte excitrónico y carga/descarga de baterías y/o nanobatería, y deberán tener en cuenta la teoría de diseño de osciladores armónicos. Se tomarán como base los modelos reportados por Friis y Huber 2016 [1] y por Ponce *et al.* [2] en 2017.

iii) **Diseñar e implementar electrónicamente un generador de ruido**. Este generador debe contribuir a simular el fenómeno de transferencia de energía asistida por ruido (ENAQT) durante el proceso de carga de baterías.

iv) **Definir y aplicar método de inclusión de fluctuaciones aleatorias.** Se debe definir un modelo realizable electrónicamente de un oscilador autosostenido que permita incorporar fluctuaciones (señales) aleatorias en la señal con que se cargan las baterías simulando, de forma clásica y no cuántica, el fenómeno ENAQT. Este método debe contribuir a estudiar y analizar el efecto del ruido en el transporte de energía durante en el proceso de carga de las baterías. En particular se debe analizar el tiempo de carga y el estado de carga por la energía almacenada en la batería.

v) **Proponer una red de osciladores armónicos**. Esta red de osciladores se propone como un modelo realizable electrónicamente para mostrar el fenómeno demostrado teóricamente por Campaioli *et al.* [3], en relación con que es posible cargar baterías a nanoescala rápida y eficientemente, cuando se conectan varias de ellas durante el proceso de carga.

vi) **Diseño y ejecución de experimentos**. A partir de los modelos seleccionados y las realizaciones electrónicas obtenidas, diseñar y aplicar experimentos que permitan simular los fenómenos de nivel macroscópicos que ocurren durante la carga/descarga de las baterías, considerando carga/descarga individual y carga/descarga de diversos arreglos de baterías.

vii) **Determinar alcances de modelos y experimentos.** A partir de los primeros resultados funcionales se deben determinar las limitaciones de velocidad, precisión y fluctuación de la energía en los procesos de carga individual y en arreglo de baterías.

VIII. Conclusiones

Se considera que es posible proponer un conjunto de modelos, realizables electrónicamente, que permitan estudiar y analizar la posibilidad de simular el fenómeno de transporte de energía ENAQT durante la carga de baterías. Se estima que la estrategia propuesta podrá mostrar si es o no viable reproducir, a través de modelos clásicos, lo que Campaioli *et al.* [3] demostraron teóricamente en 2017, en relación con que es posible cargar baterías a nanoescala rápida y eficientemente, cuando se conectan varias de ellas durante el proceso de carga. Para llevar a la realización práctica la estrategia propuesta se debe alcanzar una amplia experiencia en procesos termodinámicos [52-55] y Teoría Cuántica [1, 29, 39-43, 51], de manera que los modelos propuestos recientemente para mejorar los procesos de carga en baterías puedan convertirse en modelos de implementación clásica para estudiar los procesos de carga/descarga a nivel macroscópico teniendo en cuenta la vida útil y el tiempo de recarga.

Agradecimientos

R. Vázquez Medina agradece el soporte financiero otorgado por el Instituto Politécnico Nacional a través del proyecto SIP-IPN 20196692. A. L. Reséndiz-Quintanar agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca de estudios de posgrado (CVU:746317) y al Instituto Politécnico Nacional por la beca otorgada bajo el Programa de Beca de Estímulo Institucional de Formación de Investigadores (BEIFI 2019).

Referencias

[1] N. Friis and M. Huber, Precision and Work Fluctuations in Gaussian Battery Charging, Quantum 2 (2018) 61.

[2] V. Ponce, D. E. Galvez-Aranda and J. M. Seminario, Analysis of a Li-Ion Nanobattery with Graphite Anode Using Molecular Dynamics Simulations, The Journal of Physical Chemistry C 2017 121 (23), 12959-12971, DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b04190.

[3] F. Campaioli, F. A. Pollock, F. C. Binder, L. C´eleri, J. Goold, S. Vinjanampathy, and K. Modi, Phys. Rev. Lett. 118, 150601 (2017).

[4] U.S. Energy Information Administration (EIA). International Energy Outlook 2017 overview; 2017. <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/>.

[5] Höök M, Tang X. Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change. A review. Energy Policy 2013, 52: 797–809. https://doi.org/10.1016/j.enpol.2012. 10.046.

[6] Abas N, Kalair A, Khan N. Review of fossil fuels and future energy technologies. Futures 2015; 69: 31–49. https://doi.org/10.1016/j.futures.2015.03.003.

[7] Lenzen M. Life cycle energy and greenhouse gas emissions of nuclear energy: a review. Energy Convers Manage 2008; 49: 2178–99. https://doi.org/10.1016/j. enconman.2008.01.033.

[8] Sovacool BK. Valuing the greenhouse gas emissions from nuclear power: a critical survey. Energy Policy 2008; 36: 2940–53. https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008. 04.017.

[9] Panwar NL, Kaushik SC, Kothari S. Role of renewable energy sources in environmental protection: a review. Renew Sustain Energy Rev 2011; 15: 1513–24. https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.037.

[10] Adamantiades A, Kessides I. Nuclear power for sustainable development: current status and future prospects. Energy Policy 2009; 37: 5149–66. https://doi.org/10. 1016/j.enpol.2009.07.052.

[11] Ellabban O, Abu-Rub H, Blaabjerg F. Renewable energy resources: current status, future prospects and their enabling technology. Renew Sustain Energy Rev 2014; 39: 748–64. https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.113.

[12] Alotto P, Guarnieri M, Moro F. Redox flow batteries for the storage of renewable energy: a review. Renew Sustain Energy Rev 2014; 29:325–35. https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.001.

[13] Jaiswal A. Lithium-ion battery based renewable energy solution for off-grid electricity: a techno-economic analysis. Renew Sustain Energy Rev 2017; 72:922–34. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.049.

[14] Rezvani Z, Jansson J, Bodin J. Advances in consumer electric vehicle adoption research: a review and research agenda. Transp Res Part D 2015; 34:122–36. https://doi.org/10.1016/j.trd.2014.10.010.

[15] Steinhilber S, Wells P, Thankappan S. Socio-technical inertia: understanding the barriers to electric vehicles. Energy Policy 2013; 60:531–9. https://doi.org/10.

[16] Egbue O, Long S. Barriers to widespread adoption of electric vehicles: an analysis of consumer attitudes and perceptions. Energy Policy 2012; 48:717–29. https:// doi.org/10.1016/j.enpol.2012.06.009.

[17] Diouf B, Pode R. Potential of lithium-ion batteries in renewable energy. Renew Energy 2015; 76:375–80. https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.11.058.

[18] Opitz A, Badami P, Shen L, Vignarooban K, Kannan A. Can Li-ion batteries be the panacea for automotive pplications? Renew Sustain Energy Rev 2017; 68:685–92. https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.10.019.

[19] Lu L, Han X, Li J, Hua J, Ouyang M. A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric

vehicles. J Power Sources 2013; 226:272–88. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.060.

[20] Salameh, Z. M.; Casacca, M. A.; Lynch, W. A. A mathematical model for lead-acid batteries, IEEE Transactions on Energy Conversion 7 (1), (1992) 93-97.

[21] Rakhmatov, Daler; Vrudhula, Sarma; Wallach, Deborah. "A model for battery lifetimeanalysis for organizing applications on a pocket computer". IEEE Transactions on Very Large Scale Integration Systems 11 (6) (2003) 1019-1030.

[22] Rong, Peng; Pegram, M. "An analytical model for predicting the remaining battery capacity of lithium-ion batteries". IEEE Transactions on Very Large Scale Integration Systems, vol. 14, núm. 5, pp. 441-451, 2006.

[23] DEES, Dennis W; BATTAGLIA, Vincent S; BÉLANGER, André. "Electrochemical modeling of lithium polymer batteries". Journal of Power Sources, vol. 110, núm. 2, pp. 310-320, 2002.

[24] Kroeze, Ryan C; Krain Philip T. "Electrical battery model for use in dynamic electric vehicle simulations". IEEE Conference on Power Electronics Specialists, 2008.

[25] Chen, Min; Rincon-Mora Gabriel A. "Accurate Electrical Battery Model Capable of Predicting Runtime and I–V Performance". IEEE Transactions on Energy Conversion, vol. 21, núm. 2, pp. 885-894, 2006.

[26] M. Brenna, F. Foiadelli, M. Longo and S. Barcellona, Lithium-ion battery: A simplified modeling procedure and system simulation, International Symposium on Power Electronics, Electrical Drives, Automation and Motion, pp. 1034–1040, IEEE, 2016.

[27] A. Rahmoun, H. Biechl, Modelling of Li-ion batteries using equivalent circuit diagrams, PRZEGLAD ELEKTROTECHNICZNY (Electr. Rev.), 88 (7) (2013), pp. 152-156

[28] J.A. Cárdenas Valderrama, A.A. Ordoñez Sánchez, O. Jiménez Ramírez and R. Vázquez Medina. Modeling and Identification of Batteries Parameters Using an Equivalent Electric Circuit. International Autumn Meeting on Power, Electronics and Computing (ROPEC 2018). 978-1-5386-5935-9.

[29] R. Alicki and M. Fannes, Entanglement boost for extractable work from ensembles of quantum batteries, Phys. Rev. E 87, 042123 (2013). https://doi.org/10.1103/PhysRevE.87.042123.

[30] K. V. Hovhannisyan, M. Perarnau-Llobet, M. Huber, and A. Acín, Phys. Rev. Lett. 111, 240401 (2013).

[31] G. L. Giorgi and S. Campbell, J. Phys. B 48, 035501 (2015).

[32] D. E. Bruschi, M. Perarnau-Llobet, N. Friis, K. V. Hovhannisyan, and M. Huber, Phys. Rev. E 91, 032118 (2015).

[33] M. Huber, M. Perarnau-Llobet, K. V. Hovhannisyan, P. Skrzypczyk, C. Klöckl, N. Brunner, and A. Acín, New J. Phys. 17, 065008 (2015).

[34] F. Binder, S. Vinjanampathy, K. Modi, and J. Goold, New J. Phys. 17, 075015 (2015).

[35] M. Perarnau-Llobet, K. V. Hovhannisyan, M. Huber, P. Skrzypczyk, J. Tura, and A. Acín, Phys. Rev. E 92, 042147 (2015).

[36] F. C. Binder, DPhil thesis, University of Oxford, 2016.

[37] A. Nikolian, J. De Hoog, K. Fleurbay, J. Timmermans, P. Van De Bossche, J. Van Mierlo, "Classification of Electric modelling and Characterization methods of Lithium-ion Batteries for Vehicle Applications", Eur. Electr. Veh. Congr., pp. 1-15, 2014

[38] M. Broussely Ph. Biensan, F. Bonhomme, Ph. Blanchard,S, Herreyre, K. Nechev, R.J. Staniewicz. Main aging mechanisms in Li ion batteries. Journal of Power Sources 146 (2005) 90–96. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.03.172.

[39] Mohseni, M., Rebentrost, P., Lloyd, S. & Aspuru-Guzik, A. Environment-assisted quantum walks in photosynthetic energy transfer. J. Chem. Phys. 129, 174106 (2008).

[40] Plenio, M. & Huelga, S. Dephasing-assisted transport: quantum networks and biomolecules. New J. Phys. 10, 113019 (2008).

[41] Chin, A., Datta, A., Caruso, F., Huelga, S. & Plenio, M. Noise-assisted energy transfer in quantum networks and light-harvesting complexes. New J. Phys. 12, 065002 (2010).

[42] S. Mostame, P. Rebentrost, A. Eisfeld, A. J. Kerman, D. I. Tsomokos, A. Aspuru-Guzik. Quantum simulator of an open quantum system using superconducting qubits: exciton transport in photosynthetic complexes. New J. Phys. 14, 105013 (2012).

[43] Kassal, I. & Aspuru-Guzik, A. Environment-assisted quantum transport in ordered systems. New J. Phys. 14, 053041 (2012).

[44] Shabani, A., Mohseni, M., Rabitz, H. & Lloyd, S. Efficient estimation of energy transfer efficiency in light-harvesting complexes. Phys. Rev. E 86, 011915 (2012).

[45] León-Montiel, R. de J., Kassal, I. & Torres, J. P. Importance of excitation and trapping conditions in photosynthetic environmentassisted energy transport. J. Phys. Chem. B 118, 10588 (2014).

[46] Kramer, B. & MacKinnon, A. Localization: Theory and experiment. Rep. Prog. Phys. 56, 1469 (1993).

[47] Hänggi, P. & Marchesoni, F. Artificial Brownian motors: Controlling transport on the nanoscale. Rev. Mod. Phys. 81, 387 (2009).

[48] León-Montiel, R. de J. & Torres, J. P. Highly efficient noise-assisted energy transport in classical oscillator systems. Phys. Rev. Lett. 110, 218101 (2013).

[49] Spiechowicz, J., Hänggi, P. & Luczka, J. Brownian motors in the microscale domain: Enhancement of efficiency by noise. Phys. Rev. E 90, 032104 (2014).

[50] R. de J. León-Montiel, M. A. Quiroz-Juárez, R. Quintero-Torres, J. L. Domínguez-Juárez, H. M. Moya-Cessa, J. P. Torres & J. L. Aragón. Noise-assisted energy transport in electrical oscillator networks with off-diagonal dynamical disorder, Sci. Rep. 5 (2015) Art. No. 17339

[51] Zhang, Y-Y; Yang, T-R, Fu, L. and Wang, X. Powerful harmonic charging in a quantum battery, Physical Review E99, 052106 (2019).

[52] Meng Xu, Rui Wang, Benjamin Reichman, Xia Wang. Modeling the effect of two-stage fast charging protocol on thermal behavior and charging energy efficiency of lithium-ion batteries. Journal of Energy Storage 20 (2018) 298–309

[53] E. Prada, D.D. Domenico, Y. Creff, J. Bernard, Simplified electrochemical and thermal model of LiFePO4-graphite Li-ion batteries for fast charge applications, J. Electrochem. Soc. 159 (2012) A1508–A1519.

[54] C. Hellwig, S. Sörgel, W.G. Bessler, A multi-scale electrochemical and thermal model of a LiFePO4 battery, ECS Trans. 35 (32) (2011) 215–228.

[55] Caiping Zhang, Jiuchun Jiang, Yang Gao, Weige Zhang, Qiujiang Liu, Xiaosong Hu. Charging optimization in lithium-ion batteries based on temperature rise and charge time. Applied Energy (2016).

Pirólisis solar: efecto de los parámetros de operación en las propiedades fisicoquímicas del carbón

Alejandro Ayala-Cortés, Diego Ramón Lobato-Peralta, Carlos Ernesto Arreola-Ramos, Diana Cristina Martínez-Casillas, Ana Karina Cuentas-Gallegos, Heidi Isabel Villafán-Vidales, Camilo Alberto Arancibia-Bulnes*
Instituto de Energías Renovable
Universidad Nacional Autónoma de México
Temixco, Morelos. México
aac@ier.unam.mx

Daniella Esperanza Pacheco-Catalán
Centro de Investigación Científica de Yucatán
Mérida, Yucatán. México

***Resumen*— Los materiales carbonosos pueden ser producidos de diferentes maneras, uno de ellos es por pirólisis solar la cual presenta ventajas comparada la convencional: 1) Capacidad para calentamiento y enfriamiento más rápido, ya que los hornos solares pueden alcanzar temperaturas de hasta 3000ºC y rampas de hasta 450ºC/s. 2) Ahorro de biomasa de hasta un 30% debido a que en la pirólisis convencional este porcentaje de biomasa es destinada para generar calor que necesita el proceso 3) Mejora el contenido energético de la materia prima, ya que la energía solar concentrada proporciona una entalpía de reacción en la pirólisis que se transfiere a los productos, almacenando la energía solar en energía química. Estudios previos han demostrado que los parámetros operacionales son factores que determinan la morfología y las propiedades fisicoquímicas del carbón obtenido. Este impacto se ha estudiado ampliamente en la pirólisis convencional, sin embargo, en la pirólisis solar se ha analizado muy poco a pesar de que las condiciones de operación son muy distintas. El objetivo de este trabajo es analizar la influencia de los principales parámetros operacionales que se tienen en un reactor solar en las propiedades del carbón producido mediante pirólisis solar irradiando directamente la muestra con energía solar concentrada.**

Los experimentos fueron realizados en el horno solar del IER-UNAM de 25 kW, en donde fibras de bagazo de *agave angustifolia* fueron procesadas en un reactor solar. En los experimentos se usaron varias temperaturas y rampas de calentamiento para evaluar su impacto en las propiedades del carbón. Los resultados indican que las condiciones de 650°C y rampa de 30°C/min producen un carbón con propiedades similares en almacenamiento de energía que el carbón comercial Vulcan. Por lo tanto, el uso de energía solar concentrada representa un método viable y atractivo para obtener carbon con propiedades específicas.

Keywords—solar; pirólisis; conversión; biomasa.

I. INTRODUCCIÓN

Los desperdicios agroindustriales representan una fuente potencial para la generación de calor, energía y productos de valor agregado [1]. Los procesos de conversión de biomasa pueden dividirse entre bioquímicos y termoquímicos. Los procesos bioquímicos involucran degradaciones aeróbicas y anaeróbicas, así como fermentación. No obstante, los procesos termoquímicos tienen mayor eficiencia que los procesos bioquímicos en términos de menor tiempo de reacción requerido (unos pocos segundos o minutos para procesos termoquímicos frente a varios días para procesos bioquímicos) y la capacidad para degradar la mayoría de los compuestos orgánicos [2].

Entre los diferentes procesos de conversión termoquímicos para biomasa, la pirólisis es un método llamativo para la transformación de biomasa en combustibles, bioaceite, gas de síntesis y materiales carbonosos [3-6]. Sin embargo, las altas temperaturas requeridas (hasta de 1600°C) en este proceso, generalmente son obtenidas por combustión de combustibles fósiles o con el uso de energía eléctrica, lo cual tiene efectos perjudiciales en el ambiente y la eficiencia del proceso [7]. Una opción llamativa para mitigar estos impactos es el uso de energía solar concentrada como fuente de calor de proceso, lo cual, además de presentar ventajas medio ambientales, puede incrementar la eficiencia [3].

La pirólisis solar ha sido estudiada ampliamente, así como la influencia de los parámetros operacionales. No obstante, la mayoría de estos estudios se enfocan en encontrar las condiciones óptimas para la producción de bioaceite o gas de síntesis [3,7-11].

Estudios previos han demostrado que los parámetros operacionales tienen un impacto directo en los productos, como el rendimiento y sus propiedades fisicoquímicas [4,12,13]. Sin embargo, pocos trabajos han estudiado y analizado las propiedades del carbón residual proveniente de pirólisis solar [14], debido a que las propiedades del mismo son determinantes para la su aplicación final. Los materiales carbonosos pueden ser utilizados en un amplio rango de aplicaciones, incluyendo dispositivos de conversión de energía, como celdas de combustible de electrolito de polímero [15-17]. Por ello, es necesario obtener un producto con características

específicas, como una estructura homogénea y alta conductividad [18].

Por otro lado, la industria mezcalera en México, genera anualmente cantidades grandes de bagazo de agave, proveniente de las destilerías, lo que ocasiona un problema medioambiental. En 2008 las toneladas de bagazo alcanzaron 350 000 toneladas en base seca [19]. Se han propuesto diferentes usos para este desecho, como materia prima para la producción de papel [20], alimento para ganado [21], o para la producción de hongos comestibles [22]. Sin embargo, debido a que cada una de estos artículos no representa gran demanda, usualmente el bagazo termina siendo incinerado en condiciones controladas. Por lo tanto, es importante la búsqueda de un producto con alto valor agregado y demanda, en este trabajo se propone el uso de bagazo de *agave angustifolia* para su uso como materia prima en la producción de carbón mediante pirólisis solar.

II. Metodología

2.1 Configuración experimental

Los experimentos fueron realizados en un reactor esférico de borosilicato de 22 L, de 34.3 cm de diámetro. Dentro de este reactor, se colocó un crisol de alúmina de alta pureza (99.99%), diámetro 5.4 cm y largo de 5.2 cm. El reactor fue colocado en la zona focal del horno solar horizontal del IER-UNAM, el cual cuenta con un concentrador conformado por un arreglo de 409 espejos hexagonales, un helióstato de 81m^2 y un atenuador para regular la potencia incidente al concentrador y, por lo tanto, la temperatura en la zona focal (Fig. 1).

Se utilizaron fibras del bagazo de *agave angustifolia* y se depositaron entre 9-12g de la biomasa en el crisol de alúmina. Las temperaturas se midieron con 5 termopares tipo K que se encontraban en contacto con el crisol y un pirómetro óptico (Fig. 2). Con el objetivo de tener una atmósfera inerte se utilizó argón como gas de arrastre, con un flujo de 5L/min durante todas las corridas experimentales.

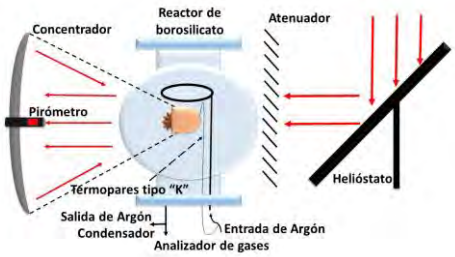


Figura 1: Esquema de funcionamiento del horno solar.

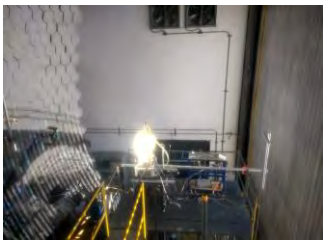


Figura 2. Fotografía del concentrador, reactor solar y atenuador.

Los experimentos que se realizaron fueron a temperaturas de 500, 650 y 900°C y dos rampas de calentamiento de 4 y 30°C/min. Una vez la temperatura objetivo era alcanzada, hubo un tiempo de residencia de 60 min. El carbón obtenido fue lavado en una solución 5M de HCl con el objetivo de retirar las cenizas. Posteriormente, el carbón se lavó con agua desionizada hasta un pH neutro. El carbón residual se secó a 100°C por una hora y caracterizado por diferentes técnicas, las cuales se describen en la sección siguiente.

2.2 Técnicas de caracterización fisicoquímicas

2.2.1 Caracterización química

La técnica de análisis elemental para determinar el contenido de C, H, O, N y S tanto de la materia prima como de los carbones producidos se llevó a cabo en un analizador elemental (Thermo Scientific, 2000 CHNS/O), donde el contenido de O_2 se calcula por diferencia. Los análisis por difracción de rayos X (XRD) se realizaron en difractometro X-RAY d/max 2200 Rigaku. Adicionalmente, el grado de grafitización de los carbones fue estudiado por análisis Raman (modelo Thermo Scientific DXR Raman Microscope).

2.2.2 Caracterización física

La morfología superficial de las muestras se analizó por microscopía electrónica de barrido (Ultra-high resolution SEM Hitachi *S-5500*). El área superficial se calculó por dos diferentes aproximaciones, BET (desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller en la década de 1940) y DFT (teoría funcional de densidad). Ambos análisis fueron realizados en un equipo Quantachrome Nova *2200*.

2.3 Caracterización electroquímica

Con el objetivo de saber si un material carbonoso es útil para almacenamiento de energía como electrodo para supercapacitores o como soporte de catalizador para celdas de combustible, es importante conocer su respuesta a distintos estímulos eléctricos (potencial aplicado). La caracterización electroquímica de los materiales carbonosos se realizó en un potenciostato biológico VMP-300, usando voltamperometría cíclica. La celda de tres electrodos usada consistía de: un electrodo de trabajo fabricado de diferentes materiales carbonosos, otro electrodo de sulfato saturado como referencia (0.64V vs NHE) y el último electrodo de grafito como contador en medio ácido (0.5M H_2SO_4) (Fig. 3). El electrodo de trabajo fue fabricado con una mezcla de 60% del material carbonoso (agave), 30% de carbón conductivo (TIMCAL) y 10% de politetrafluoroetileno (Sigma-Aldrich), posteriormente, se dispersó en etanol con agitación magnética a 60°C hasta formar una película delgada. La masa residual se cortó en un área de 1 cm^2 y colocada en una malla de acero inoxidable. Finalmente, la malla y la muestra fueron comprimidas a 7 toneladas por 2 min.

Figura 3. Fotografía del electrodo de producido, de referencia y grafito.

III. Resultados

3.1 Caracterización de la biomasa

El análisis del bagazo de *agave angustifolia* mostró que su contenido de carbono es 42.6, hidrógeno 5.6 y oxígeno 51.8%w, de nitrógeno y azufre no se observó presencia. El contenido de cenizas fue de 3.9%w, este parámetro resulta importante conocer, dado que generalmente estas sales se requiere retirarlas en una solución ácida que ocasiona problemas de manejo de residuos. Por lo tanto, una biomasa con poco contenido de cenizas es deseable [19].

El proceso de carbonización durante la pirolisis también fue investigado por análisis termogravimétrico (Fig. 4), la curva morada representa la pérdida de peso respecto de la temperatura, mientras que la verde la razón de cambio de peso respecto del tiempo. Se observó que la principal pérdida de peso se da a 450°C. La primera pérdida de peso a temperaturas menores de 200°C se atribuye a la evaporación de humedad y componentes volátiles [19,32], los cuales podrían venir del proceso de cocción y fermentación de la piña del agave precedentes a la extracción de mezcal, lo cual representa una pérdida de 8.68%w. La máxima pérdida de peso ocurre en el intervalo de 200-400°C y se debe a la degradación de los principales componentes de la biomasa: celulosa, hemicelulosa y lignina. La hemicelulosa se descompone en el rango de 200-290°C, desprendiendo más componentes volátiles [33]. Por otro lado, la celulosa tiene un rango más amplio de degradación de 290-350°C, donde se producen otros compuestos como anhidrocelulosa, alquitrán, levoglucosano y moléculas con menos peso molecular, como componentes volátiles, aldehídos, cetonas o furanos [34,35]. Tanto la celulosa como la hemicelulosa se descomponen a bajas temperaturas de la pirolisis, donde un complejo mecanismo de depolimerización se desarrolla [19]. El último componente de la biomasa en degradarse es la lignina, debido a que tiene un rango de descomposición más amplio (280-500°C), la lignina contribuye a una mayor producción de carbón residual que la celulosa [33,36], debido a que posee el mayor contenido de carbono, comparado con la hemicelulosa y celulosa [35].

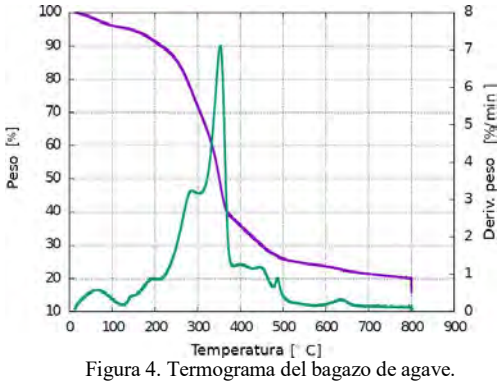


Figura 4. Termograma del bagazo de agave.

3.2 Rendimiento del carbón

Es importante calcular el rendimiento del material carbono, dado que es una de las variables más importantes, si se piensa en escalar el proceso comercialmente. El rendimiento fue calculado dividiendo la masa del sólido carbonoso sobre la cantidad de biomasa inicial [11]. En la tabla 1 se muestran los rendimientos del carbón a diferentes temperaturas 500, 650 y 900°C. El decremento en el rendimiento se debe a la descomposición de la biomasa, principalmente celulosa, hemicelulosa y lignina. Conforme la temperatura aumenta de 500 hasta 900°C, el rendimiento del carbón decrece de 21.28 a 16.32%w, debido a que se favorece la formación de bioaceite y gases. Diferentes autores han reportado la misma tendencia [3,11]. Altas temperaturas reducen el rendimiento del carbón, debido al craqueo térmico de moléculas pesadas de hidrocarburos, que incrementan la producción de aceites y gases [23].

Asimismo, la tabla 1 muestra la influencia de la rampa de calentamiento sobre el rendimiento (temperatura constante 500°C y rampas de 4°C/min y 30°C/min). Se observa que rampas lentas favorecen el rendimiento del carbón, lo cual concuerda con trabajos anteriores [24,25], donde se observó que rampas lentas de calentamiento favorecen el incremento de los rendimientos. Rampas de calentamiento altas, favorecen la polimerización de celulosa y liberan componentes volátiles a costa de disminuir la formación de carbón.

3.3 Composición del carbón

En la tabla 2, se muestra la composición de los carbones a diferentes temperaturas y rampas de calentamiento, de donde se observa que el contenido de carbono aumenta al incrementarse la temperatura. Por otro lado, el contenido del oxígeno e hidrógeno muestran una tendencia decreciente producto de la formación de gases [11,14]. Probablemente, consecuencia de que los principales gases que se producen son CO, CO_2 y CH_4, en el caso del dióxido de carbono, por cada átomo que se pierde de carbono, dos de oxígeno lo acompañan, y para el metano, por cada átomo de carbono desprendido, cuatro de hidrógeno le siguen. Paulatinamente, esto hará que a la larga haya un mayor contenido de carbono en el producto residual de la pirólisis. Por otra parte, el cambio en el contenido de oxígeno e hidrógeno se debe al rompimiento de enlaces más débiles en la estructura de la biomasa [26].

Tabla 1: Rendimiento del carbón a diferentes condiciones.

Temperatura (°C)	Rampa de calentamiento (°C/min)	Rendimiento del carbón (%w)
900	30	16.32
650	30	20.5
500	30	21.28
500	4	24.6

Tabla 2: Análisis elemental de los carbones obtenidos a diferentes condiciones.

Rampa de calentamiento, 30°C/min				Temperatura, 500°C		
ELEMENTO	500°C	650°C	950°C	ELEMENTO	4°C/MIN	30°C/MIN
C (%w)	71.41	73.42	85.52	C (%w)	67.51	71.41
H (%w)	1.67	1.21	0.82	H (%w)	1.20	1.67
O (%w)	26.92	25.36	13.66	O (%w)	31.29	26.92
N (%w)	-	-	-	N (%w)	-	-
S (%w)	-	-	-	S (%w)	-	-

El efecto de la rampa de calentamiento también se muestra en la tabla 2. Donde el contenido de carbono e hidrógeno se incrementan con la rampa de calentamiento, mientras que el oxígeno decrece. Aunque los cambios son tenues, la misma tendencia ha sido reportada, por trabajos previos, como el de Onay, O. (2007) [27]. La disminución de oxígeno en el carbón producido con rampas de calentamiento altas se puede atribuir a la producción de CO y CO_2, moléculas más pesadas que el carbono.

3.4 Análisis de XRD y Raman

Los difractogramas para el carbón a diferentes temperaturas y rampas de calentamiento se muestran en la Fig. 5a), los picos más característicos están en 29.4°, correspondiente a la calcita ($CaCO_3$) y el segundo a 18° y 34.1° relacionados a la portlandita ($Ca(OH)_2$). La portlandita se descompone en CaO y H_2O en un rango de temperaturas de 420-520°C. No obstante, se ha encontrado que la reacción de descomposición de la portlandita es una reacción reversible [28,29], lo cual explica porque a la temperatura de 500°C todavía se encuentra. Después de lavar las muestras de carbón, las cenizas desaparecen, de tal forma que solamente quede carbón (25° y 45°). Se observó que la temperatura promueve picos más definidos y estrechos, lo cual indica una estructura más cristalizada o mayor tamaño de cristales.

El espectro Raman se presenta en la Fig. 5b), en donde se muestran dos modos vibracionales, atribuidos a dos picos, llamados D y G, a 1330 y 1600 cm^{-1}, respectivamente. El primero se relaciona con la simetría vibracional que ocurre en los materiales carbonosos. Esta vibración no es visible en un grafito perfecto, por ello es un indicativo de una estructura desordenada. El segundo pico a 1600cm^{-1}, G es causado por el movimiento de estiramiento de enlaces π en el plano entre átomos de carbono con hibridación sp^2. La falta de cualquier

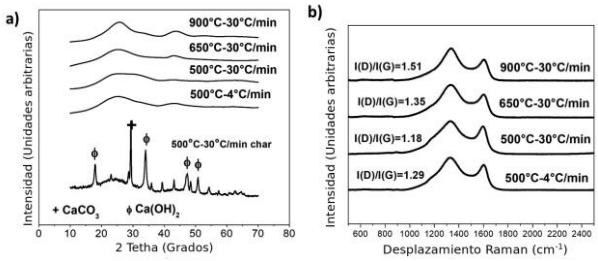


Figura 5: a) Difractograma XRD y b) espectro de Raman de los carbones producidos a diferentes temperaturas y rampas de calentamiento.

otro pico a la derecha de D y G, indica que los materiales carbonosos están en una segunda etapa de grafitización, es decir, estas muestras tienen un máximo de 20% de átomos sp^3. Además, el efecto de la temperatura mostró que promueve fracciones más grandes de I(D)/I(G), estas fracciones representan un material más grafitizado. Por otro lado, se observó que altas rampas de calentamiento, decrecen el grado de grafitización y promueven la formación de átomos sp^3.

3.5 Análisis de SEM

La figura 6 muestra las micrografías para los carbones a diferentes temperaturas, donde se observa la degradación de la biomasa y el carbón a diferentes temperaturas de la pirólisis. La biomasa original (Fig. 6a) se muestra como una superficie plana sin poros. El incremento en la temperatura tiene un efecto notorio en la superficie. En la Fig. 6b, se muestra la presencia de macroporos en la superficie del carbón, probablemente debido a la liberación de componentes volátiles. A la temperatura de 650°C (Fig. 6c) la estructura porosa tiene su mayor formación, produciendo macroporos cilíndricos más profundos. Sin embargo, a temperaturas más altas 900°C (Fig. 6d) la estructura porosa desaparece, probablemente debido a deformaciones plásticas [11,30]. El efecto de la rampa de calentamiento del material, se presenta en las Fig. 6e y 6f. Mayores rampas de calentamiento promueven la formación de la estructura porosa, donde el calor perfora la estructura superficial y permite conservar la estructura original.

3.6 Análisis del área superficial

La influencia de la temperatura y rampa de calentamiento en el área superficial del carbón fue calculada por los modelos de BET y DFT (Fig. 7). En la Fig. 7a se observa que el área superficial no es proporcional a la temperatura. El valor más alto fue a 650°C, seguido por el de 500°C. Estas dos muestras fueron las que mostraron una estructura porosa en su superficie (Fig. 7b y 7c). Mientras que a 900°C no fue observable una estructura porosa en la superficie, su área superficial disminuyó. En contraste, rampas altas de calentamiento incrementan el área superficial (Fig. 7b). Aunque el área superficial no aumenta gradualmente con la temperatura, sí lo hace con la rampa de calentamiento.

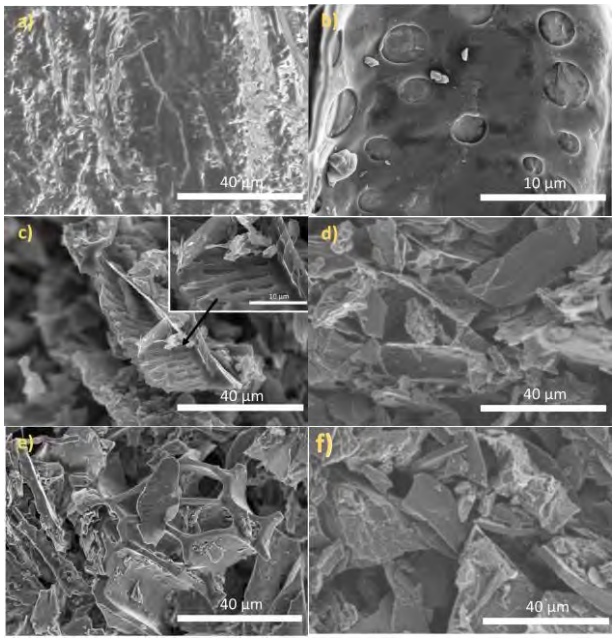


Figura 6: Micrografías de: a) Biomasa de agave, y superficie de los carbones producidos a diferentes temperaturas con la misma rampa de calentamiento de 30°C/min, b) 500°C, c) 650°C, d) 900°C y a una temperatura constante de 500°C con dos rampas de calentamiento e) 30°C/min y f) 4°C/min.

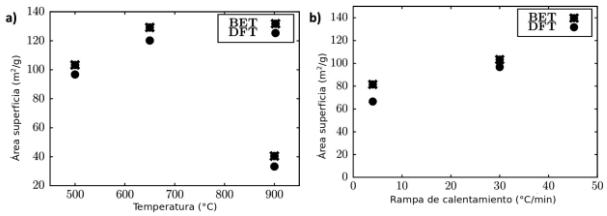


Figura 7: Área superficial del carbón producido por BET y DFT a) diferentes temperaturas con rampa de calentamiento constante de 30°C/min y b) 500°C con dos rampas de calentamiento 4°C/min y 30°C/min.

3.7 Análisis del desempeño electroquímico

Las aplicaciones en conversión de energía y dispositivos de almacenamiento involucran interacciones interfaciales, donde diferentes reactivos e iones acceden a la superficie del carbón. Por lo tanto, es importante analizar el efecto de las propiedades químicas en la superficie de los carbones para su desempeño electroquímico. Este desempeño fue estudiado por voltamperometría cíclica en medio ácido a 50mVs^{-1} (Fig. 8). Los voltamperogramas muestran perfiles rectangulares, relacionados a electrodos con formación electroquímica de doble capa. Se observan altas corrientes específicas para los carbones obtenidos a menores temperaturas, es decir, el cuadro se ensancha más. El comportamiento electroquímico de dos carbones comerciales (Vulcan XC-72 para almancenamiento de celdas de combustible, y nanotubos de carbono multicapa (MWCNTs) de nanoestructuras y materiales amorfos, Inc.) que son usualmente usados como soportes de catalizadores en celdas de combustible de membrana con intercambio de protones (PEMFC) y celdas electrolizadoras [16] también se incluyen en la Fig. 8a, en ella se observa que los carbones producidos a menor temperatura exhiben un comportamiento electroquímico similar al carbón Vulcan, y el carbón obtenido a 900°C se comporta como el MWCNTs. Estos comportamientos pueden ser atribuidos a la grafitización de los carbones, los carbones producidos a menores temperaturas son amorfos y los producidos a 900°C tienen una estructura más grafitizada. Los resultados electroquímicos nos indican que los carbones solares son candidatos prometedores para ser usados como soportes de catalizador en PEMFC debido a su respuesta al pontecial eléctrico aplicado similar a los carbones comerciales Vulcan y MWCNTs. Es importante mencionar que el carbón Vulcan se produce mediante el proceso llamado "horno negro", en el cual la materia prima se alimenta a un horno con un suministro limitado de aire a aproximadamente 1400°C, para lograr esta temperatura primero se precalienta con el gas efluente del proceso a 600°C para después quemar el combustible gaseoso [37]. Por lo tanto, el hecho de obtener carbones a menor temperatura, con propiedades electroquímicas similares a los carbones comerciales nos hace concluir que el uso de la energía solar concentrada es viable y representa una opción más sustentable para producir carbones con características específicas.

El efecto de la rampa de calentamiento en el comportamiento electroquímico (Fig. 8b) se estudió a temperatura constante de 500°C con dos rampas de calentamiento 4 y 30°C/min, donde una corriente mayor se observa a una rampa más alta (30°C/min). Este comportamiento se relaciona a la mayor área superficial obtenida (100m^2/g, Fig. 7b) comparada con la de 4°C/min (65-80m^2/g).

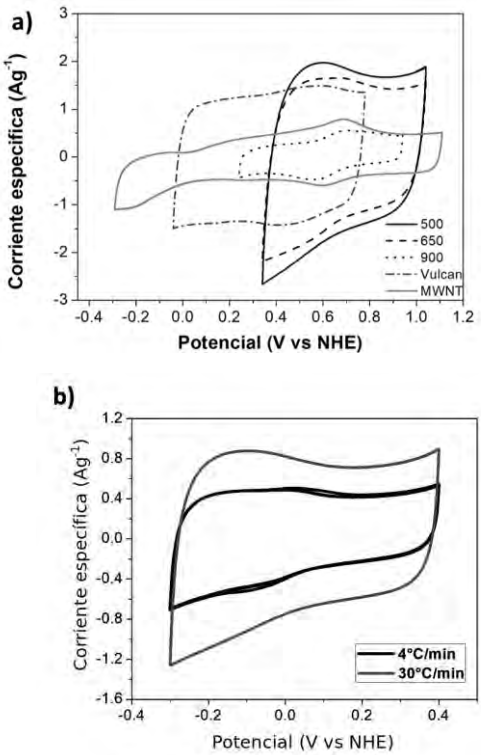


Figura 8: Voltamperogramas cíclicos a) diferentes temperaturas (500,650 y 950°C con rampa de calentamiento constante 30°C/min) y b) 500°C con dos rampas de calentamiento (4°C/min y 30°C/min).

IV. Conclusiones

Los resultados principales de este trabajo indican que la rampa de calentamiento y la temperatura objetivo proveniente de la pirólisis solar tienen un impacto ligero en la composición del carbón. Sin embargo, la estructura, el área superficial y el comportamiento electroquímico son altamente influenciadas por estas variables. Altas temperaturas y rampas lentas de calentamiento promueven cristalinidad en la estructura. Incrementos en la temperatura y rampa de calentamiento, contribuyen a la formación de macroporos. Sin embargo, arriba de 650°C, la temperatura tiende a destruir los macroporos. Esto fue validado con el área superficial, la cual decrece arriba de 650°C, pero se ve favorecida con rampas rápidas. Asimismo, el comportamiento electroquímico no se ve favorecido con el aumento del área superficial, debido a la necesidad de una estructura porosa ordenada, la cual idealmente debe tener macroporos, mesoporos y finalmente microporos, desde la superficie hasta el centro del carbón, con el propósito de lograr una mayor impregnación del electrolito y mejor movilidad en los iones. Finalmente, con el objetivo de incrementar el área superficial en los carbones, para propósitos de almacenamiento de energía se requeriría realizar en los carbones un proceso de activación.

Agradecimientos

Los autores del presente trabajo agradecen a los proyectos DGAPA-PAPIIT-UNAM IG100217 “Propiedades de Electrodos de Carbón producidos a partir de Biomasa mediante concentración solar” y al fondo CONACYT-SENER-Sustentabilidad Energética 207450, y al proyecto No. 10, (COSOLPi). Así como apoyo técnico a J.J. Quiñones-Aguilar, Rogelio Morán-Elvira y José Campos-Álvarez por la operación del SEM, María Luisa Ramón-García por las mediciones de XRD y José Martín Baas López por el análisis CHONS y Raman.

Referencias

[1] Di Blasi, C. (2009). Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. *Progress in energy and combustion science*, *35*(2), 121-140.

[2] Huang, H. J., & Yuan, X. Z. (2015). Recent progress in the direct liquefaction of typical biomass. *Progress in Energy and Combustion Science*, *49*, 59-80.

[3] Li, R., Zeng, K., Soria, J., Mazza, G., Gauthier, D., Rodriguez, R., & Flamant, G. (2016). Product distribution from solar pyrolysis of agricultural and forestry biomass residues. *Renewable Energy*, *89*, 27-35.

[4] Dickerson, T., & Soria, J. (2013). Catalytic fast pyrolysis: a review. *Energies*, *6*(1), 514-538.

[5] Zhou, X., Li, W., Mabon, R., & Broadbelt, L. J. (2017). A critical review on hemicellulose pyrolysis. *Energy Technology*, *5*(1), 52-79.

[6] Wang, Q. D., Wang, G. H., Li, W. B., & Chen, B. (2016). Production of hydrogen-rich syngas from lignite using different pyrolysis methods. *Energy Technology*, *4*(6), 751-757.

[7] Chintala, V. (2018). Production, upgradation and utilization of solar assisted pyrolysis fuels from biomass–A technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *90*, 120-130.

[8] Zeng, K., Gauthier, D., Soria, J., Mazza, G., & Flamant, G. (2017). Solar pyrolysis of carbonaceous feedstocks: A review. *Solar Energy*, *156*, 73-92.

[9] Lédé, J. (2016). Pyrolysis and Gasification of Biomass in Solar and Simulated Solar Environments: The Pioneering Works of Michael J. Antal in the Period of 1976–1989. *Energy & Fuels*, *30*(10), 7896-7903.

[10] Zeng, K., Gauthier, D., Li, R., & Flamant, G. (2017). Combined effects of initial water content and heating parameters on solar pyrolysis of beech wood. *Energy*, *125*, 552-561.

[11] Zeng, K., Gauthier, D., Li, R., & Flamant, G. (2015). Solar pyrolysis of beech wood: Effects of pyrolysis parameters on the product distribution and gas product composition. *Energy*, *93*, 1648-1657.

[12] Azargohar, R., Nanda, S., Kozinski, J. A., Dalai, A. K., & Sutarto, R. (2014). Effects of temperature on the physicochemical characteristics of fast pyrolysis bio-chars derived from Canadian waste biomass. *Fuel*, *125*, 90-100.

[13] Wang, Q., Zhang, R., Luo, Z., Fang, M., & Cen, K. (2016). Effects of pyrolysis atmosphere and temperature on coal char characteristics and gasification reactivity. *Energy Technology*, *4*(4), 543-550.

[14] Zeng, K., Minh, D. P., Gauthier, D., Weiss-Hortala, E., Nzihou, A., & Flamant, G. (2015). The effect of temperature and heating rate on char properties obtained from solar pyrolysis of beech wood. *Bioresource technology*, *182*, 114-119.

[15] Kalyani, P., & Anitha, A. (2013). Biomass carbon & its prospects in electrochemical energy systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, *38*(10), 4034-4045.

[16] You, P. Y., & Kamarudin, S. K. (2017). Recent progress of carbonaceous materials in fuel cell applications: An overview. *Chemical Engineering Journal*, *309*, 489-502.

[17] Saha, D., Li, Y., Bi, Z., Chen, J., Keum, J. K., Hensley, D. K., ... & Naskar, A. K. (2014). Studies on supercapacitor electrode material from activated lignin-derived mesoporous carbon. *Langmuir*, *30*(3), 900-910.

[18] Kambo, H. S., & Dutta, A. (2015). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *45*, 359-378.

[19] Nieto-Delgado, C., Terrones, M., & Rangel-Mendez, J. R. (2011). Development of highly microporous activated carbon from the alcoholic beverage industry organic by-products. *Biomass and Bioenergy*, *35*(1), 103-112.

[20] Idarraga, G., Ramos, J., Zuñiga, V., Sahin, T., & Young, R. A. (1999). Pulp and paper from blue agave waste from tequila production. *Journal of agricultural and food chemistry*, *47*(10), 4450-4455.

[21] Iñiguez-Covarrubias, G., Lange, S. E., & Rowell, R. M. (2001). Utilization of byproducts from the tequila industry: part 1: agave bagasse as a raw material for animal feeding and fiberboard production. *Bioresource Technology*, *77*(1), 25-32.

[22] Baena González, A. (2005). *Aprovechamiento del bagazo de maguey verde (Agave Salmiana) de la agroindustria del mezcal en San Luis Potosí para la producción de hongo ostra (Pleurotus ostreatus)* (Master's thesis).

[23] Tripathi, M., Sahu, J. N., & Ganesan, P. (2016). Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *55*, 467-481.

[24] Tsai, W. T., Lee, M. K., & Chang, Y. M. (2007). Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions. *Bioresource technology*, *98*(1), 22-28.

[25] Brunner, P. H., & Roberts, P. V. (1980). The significance of heating rate on char yield and char properties in the pyrolysis of cellulose. *Carbon*, *18*(3), 217-224.

[26] Demirbas, A. (2004). Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, *72*(2), 243-248.

[27] Onay, O. (2007). Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor. *Fuel Processing Technology*, *88*(5), 523-531.

[28] Galwey, A. K., & Laverty, G. M. (1993). A kinetic and mechanistic study of the dehydroxylation of calcium hydroxide. *Thermochimica Acta*, *228*, 359-378.

[29] Schaube, F., Koch, L., Wörner, A., & Müller-Steinhagen, H. (2012). A thermodynamic and kinetic study of the de-and rehydration of Ca (OH) 2 at high H2O partial pressures for thermo-chemical heat storage. *Thermochimica acta*, *538*, 9-20.

[30] Cetin, E., Moghtaderi, B., Gupta, R., & Wall, T. F. (2004). Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars. *Fuel*, *83*(16), 2139-2150.

[31] Antolini, E. (2009). Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, *88*(1-2), 1-24.

[32] Chávez-Guerrero, L., & Hinojosa, M. (2010). Bagasse from the mezcal industry as an alternative renewable energy produced in arid lands. *Fuel*, *89*(12), 4049-4052.

[33] Mohan, D., Pittman, C. U., & Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & fuels*, *20*(3), 848-889.

[34] Andrade, M., Parra, J. B., Haro, M., Mestre, A. S., Carvalho, A. P., & Ania, C. O. (2012). Characterization of the different fractions obtained from the pyrolysis of rope industry waste. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, *95*, 31-37.

[35] Cagnon, B., Py, X., Guillot, A., Stoeckli, F., & Chambat, G. (2009). Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors. *Bioresource Technology*, *100*(1), 292-298.

[36] Lee, Y., Park, J., Ryu, C., Gang, K. S., Yang, W., Park, Y. K., ... & Hyun, S. (2013). Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500 C. *Bioresource technology*, *148*, 196-201.

[37] Lockwood, F. C., & Van Niekerk, J. E. (1995). Parametric study of a carbon black oil furnace. *Combustion and Flame*, *103*(1-2), 76-90.

Alternativa intensificada para purificar metil-etil cetona para fines carburantes

E. Sánchez-Ramírez [1], J.G. Segovia-Hernándeza[1]
Departamento de Ingeniería Química
Universidad de Guanajuato
Guanajuato, Gto. México
gsegovia@ugto.mx

J.J. Quiroz-Ramírez[2]
Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas
CONACyT – CIATEC A.C
León, México
jjqr111@hotmail.com

***Resumen*— La metil-etil cetona (MEK) es un químico bastante prometedor debido a sus diversas aplicaciones industriales y también puede usarse como biocombustible. Hoy en día, MEK se puede producir por hidrogenación de 2, 3-butanodiol, un compuesto químico que se puede producir por fermentación. Como resultado de la fermentación, la corriente obtenida está compuesta principalmente por agua, isobutiraldehído (IBA), 2, 3-butanodiol (2, 3-BD) y metil-etil cetona (MEK). Debido a las interacciones termodinámicas, se forman dos azeótropos heterogeneos, en consecuencia, la purificación de esa mezcla es un desafío. Además, la normatividad actual, las necesidades industriales y sociales promueven la generación de alternativas con un buen desempeño económico y ambiental, sin embargo, la seguridad inherente y las propiedades de control también deben considerarse. Teniendo en cuenta los claros inconvenientes del uso de la destilación como unidad principal de separación, en este estudio se propone un proceso intensificado para reducir la inversión de energía para la purificación de MEK. La nueva alternativa es un proceso híbrido que combina las ventajas de usar columnas de extracción líquido-líquido para el manejo de los azeótropos mencionados anteriormente. Para fines de comparación, la alternativa híbrida se compara con cuatro alternativas propuestas anteriormente que se basan solo en columnas de destilación. Todas las alternativas analizadas aquí se diseñaron en Aspen Plus, y se optimizaron rigurosamente considerando cuatro objetivos, el costo anual total (TAC), el eco-indicador 99 (EI99), el riesgo individual (IR) y el número de condición como indices económico, ambientales, de seguridad y control, respectivamente. Como resultados, se encontraron tendencias interesantes entre objetivos y variables de diseño. Además, después del proceso de optimización, el mejor diseño obtenido reportó una inversión de energía de 6.7 MJ_{fuel} / kg_{MEK}. Por otro lado, cuando se abordaron alternativas anteriores desde el mismo punto de vista de optimización, las mejores alternativas de destilación pura reportaron un consumo de energía de 35.5 MJfuel / KgMEK.**

Keywords—Metil-Etil-Cetona; Intensificación de Procesos; Biocombustible..

I. Introducción

Actualmente, las necesidades sociales impulsan continuamente la búsqueda de suministros de energía para mejorar la comodidad y la calidad de vida. Teniendo los productos derivados del petróleo como la principal fuente de energía, la producción de emisiones de gases de efecto invernadero ha aumentado notablemente. Con este escenario, los grupos de investigación han prestado atención a las fuentes alternativas de energía, por ejemplo los biocombustibles. Un ejemplo de acuerdo internacional es la propuesta 2°C (2DS). Esta propuesta es promovida por la Agencia Internacional de Energía (AIE) para mitigar el cambio climático. En resumen, el objetivo principal de esta propuesta es reducir aproximadamente el 70% de las emisiones de CO2 en comparación con las emisiones de 2014. A pesar de que la electricidad se ha destacado como una alternativa prometedora para la reducción de CO2 [1], los biocombustibles son los responsables de reducir Emisiones de CO2. Es bien sabido que el bioetanol y el biobutanol se han pronosticado como alternativas relativamente buenas; sin embargo, a pesar de la madurez de su tecnología de producción, el principal obstáculo en su producción es la baja concentración y el rendimiento de ambas alternativas. Además, la principal limitación para esos biocombustibles es, de hecho, la inversión de energía aplicada en los procesos posteriores, como se mencionó anteriormente, los productos diluidos obtenidos en la fermentación requieren una gran cantidad de energía para invertir en su purificación. Por ejemplo, para la purificación de biobutanol, Mariano et al. [2] reportaron un consumo de energía de 12.8 MJ-combustible / $Kg_{butanol}$ usando destilación. Por otro lado, el bioetanol es un biocombustible interesante destinado a sustituir el combustible convencional, sin embargo, de la misma manera que el biobutanol, el consumo de energía asociado con el proceso posterior es un gran obstáculo. Por ejemplo, Cardona y Sanchez [3] reportaron un consumo de energía de 23.9 MJ / kg_{etanol} utilizando un proceso con columnas de destilación convencionales. Sin embargo, la investigación continua ha promovido la inversión de energía para esta separación por debajo de 10MJ / $kg_{ethanol}$ [4]. A pesar de que muchos biocombustibles han sido prospectados, es importante

investigar nuevas alternativas con respecto a los biocombustibles en un ámbito multidisciplinario que produzca más biocombustibles concentrados o más opciones para su implementación como biocombustibles.

Entre las alternativas actuales, la metil-etil cetona (MEK) se identifica como un biocombustible prometedor. MEK, también llamada 2-butanona, es un compuesto industrial común utilizado como solvente, sintetizado a partir de los refinados C4. Sin embargo, también se ha identificado como un posible biocombustible para los motores de encendido por chispa. Con las tecnologías actuales y logrando la misma eficiencia del motor, MEK proporciona un mayor calor de combustión, menos dilución del aceite, menores emisiones de hidrocarburos y mejores propiedades de arranque en frío [5].

Una alternativa bastante prometedora para producir MEK es utilizar 2,3-butanodiol (2,3-BD) como intermedio. La imagen interesante de esta ruta es un rendimiento relativamente alto en la producción de 2,3-BD mediante fermentación, cuyos rendimientos han alcanzado valores cercanos al límite teórico de 0,5 $g_{2,3\text{-}BD}$ / $g_{glucosa}$ [6]. Además, la deshidratación directa de 2, 3 BD se realiza con rendimientos superiores al 95% [18]. Tenga en cuenta que, a pesar de las prometedoras propiedades termodinámicas mencionadas, la purificación de MEK sigue siendo un desafío, ya que hay dos azeótropos presentes en la mezcla MEK-IBA-Acetoína-Agua.

Por otro lado, la intensificación de procesos (PI) es una alternativa prometedora que apoya la conciencia ambiental y económica, y representa una opción más rentable y ecoeficiente. Los procesos híbridos son un claro ejemplo de procesos intensificados. Los procesos híbridos basados tanto en la extracción líquido-líquido como en las columnas de destilación han demostrado su eficacia para reducir el consumo global de energía en relación con los procesos posteriores. La razón principal para reducir los requisitos de energía radica en el hecho de que una columna de extracción líquido-líquido (LLE) ayuda a romper las interacciones termodinámicas entre los componentes, por lo tanto, se reduce el requisito de energía.

Respecto a la solución de problemas de diseño de procesos químicos, cuando se aborda el proceso de separación, muchos estudios se centran en reducir, inicialmente, el impacto económico y, a veces, el impacto ambiental. Esta metodología de dos pasos puede presentar varios inconvenientes para ambas consideraciones. Con respecto a las propiedades de control, muchos esquemas de separación pueden presentar una infracción de restricciones dinámicas, diseño excesivo y bajo rendimiento, por lo que no se puede garantizar el rendimiento global de ningún diseño propuesto. Con respecto a la seguridad inherente, este enfoque tradicional puede generar alternativas de separación con un alto riesgo relacionado con el uso de cargas térmicas, líquidos explosivos y el tamaño de la columna. Con esto en mente, este trabajo se pretende diseñar y optimizar una alternativa intensificada para separar y purificar un efluente de MEK. Esta propuesta puede generar una alternativa intensificada que considere un equilibrio entre varias funciones objetivas, es decir, a través de un diseño conjunto y optimización, se obtendrán alternativas considerando aspectos económicos, ambientales, de control y de seguridad inherentes de acuerdo con las necesidades actuales de la industria.

II. Problematica y caso de estudio

A primera vista, no parecería tan complicado, sin embargo, hay dos azeótropos heterogéneos binarios, MEK / agua e IBA / agua, ambos azeótropos a presión atmosférica. En este trabajo, la relación entre todos los componentes es 65% en peso de MEK, 18% en peso de agua, 10% en peso de 2, 3-BD y 7% en peso de IBA (consulte la Tabla 1), que es de hecho una corriente de salida relativamente común de un reactor de deshidratación.

Tabla 1

Alimentación (wt %)				Flujo (kg h-1)
Agua	**IBA**	**2,3-BD**	**MEK**	
0.18	0.07	0.1	0.65	11764.7

Recientemente Murphy [7], propuso el uso de p-xileno para extraer MEK de una solución acuosa. En su trabajo, Murphy estudió un conjunto de disolventes, destacando el pentano, el isopentano y ambos isómeros del xileno. Como resultado de esta tarea, el p-xileno resultó la mejor opción para esta extracción. Con esto en mente, este trabajo propone un esquema híbrido basado en una columna de extracción líquido-líquido y columnas de destilación (ver Fig. 1). Para usar MEK como biocombustible, la pureza del producto en todos los procesos fue de al menos 99.5% en peso de MEK, 99.5% en peso de 2, 3-BD y 95% en peso de IBA [13]. También en el caso del solvente, la recuperación de p-xileno se obtiene por encima del 99.9% en peso.

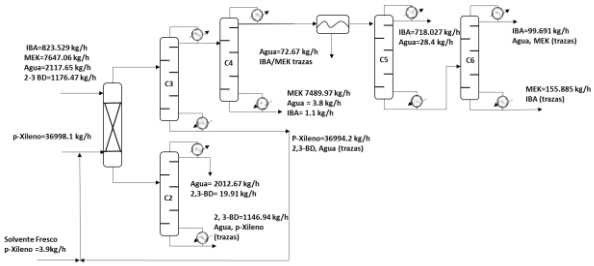


Fig. 1. Diseño intensificado para la purificación de MEK (S5)

El proceso se simuló inicialmente utilizando Aspen Plus 8.8, las propiedades termodinámicas se estimaron con el modelo NRTL-HOC. Durante este trabajo, este esquema híbrido se evaluó rigurosamente utilizando una optimización de objetivos múltiples teniendo en cuenta cuatro funciones objetivas, el costo anual total (TAC), el eco-indicador 99 (EI99), el número de condición y el riesgo individual como objetivo económico, ambiental, controlabilidad e índices de seguridad, respectivamente. Además, se explorará el papel de las variables de diseño.

Solo con fines de comparación, la alternativa híbrida se comparó con cuatro esquemas convencionales que se basan únicamente en columnas de destilación y decantadores (Ver Fig. 2). Estas alternativas fueron reportadas previamente por Penner et al. [8].

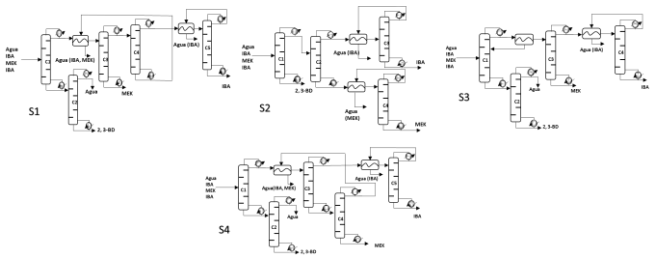


Fig. 2. Esquemas basados en destilación (S1-S4)

III. INDICES DE EVALUACIÓN Y PROBLEMA DE OPTIMIZACIÓN

A. Costo Total Anual

Para la evaluación económica, en este trabajo, se utiliza el costo total anual (TAC). Inicialmente, este método fue informado por Guthrie. La estimación de costos se realiza considerando unidades separadas; en otras palabras, el método calcula el costo de capital como la suma del costo anualizado, más el costo operativo. El cálculo del costo se realiza con la siguiente ecuación.

$$TAC = (\text{Costo de capital/Tiempo de recuperación}) + \text{Costo de operación} \quad (1)$$

Como período de amortización se considera 5 años y un tiempo de operación anual de 8500 horas.

B. Cálculo del Impacto Ambiental.

Para evaluar el impacto ambiental, se utiliza el eco-indicador 99 (EI99), un modelo europeo basado en la evaluación del ciclo de vida (LCA). Esta metodología se basó en la contribución de los expertos del Instituto Nacional de Salud Pública y El Medio Ambiente (RIVM) en Suiza.

La metodología asociada al cálculo del eco-indicador 99 considera 11 categorías de impacto. Estas 11 categorías se dividen en tres grupos según la naturaleza del daño causado: 1) la salud humana, 2) el daño al ecosistema y 3) el daño a los recursos naturales. En este estudio, para el cálculo del eco-indicador 99, se consideraron tres factores de impacto: vapor para calefacción, electricidad utilizada para bombas y acero utilizado en la construcción de equipos principales. El Eco-indicador 99 (EI99) se define de la siguiente manera:

$$EI99 = \sum\sum\sum \delta_d \omega_d \beta_b \alpha_b \kappa \quad (2)$$

Donde b_b representa la cantidad total de producto químico b liberada por unidad de flujo de referencia debido a las emisiones directas, $\alpha_{(b,\,k)}$ es el daño causado por la categoría k por unidad de producto químico b liberado al medio ambiente, ω_d es un factor de ponderación del daño en la categoría *d*, y δ_d es el factor de normalización para el daño de la categoría *d*.

C. Índice de Riesgo Individual

Para cuantificar la seguridad inherente asociada con los esquemas de purificación, se realizó un análisis a través del índice de riesgo individual (IR), que se define como el riesgo que tiene una persona al considerar su posición en la planta de proceso. El riesgo calculado implica daño causado por lesión o muerte, su frecuencia y probabilidad de afectación. El cálculo de IR no depende de la cantidad de personas expuestas al riesgo. Matemáticamente, el riesgo individual se puede definir como la frecuencia de un accidente (f_i) multiplicada por la probabilidad de afectación en una posición específica ($P_{x,y}$) de acuerdo con la ecuación 3.

$$IR = \sum f_i P_{x,y} \quad (3)$$

La frecuencia y la probabilidad de participación pueden determinarse mediante análisis cuantitativo (QRA). Esta metodología permite identificar posibles accidentes y evaluar sus consecuencias y daños. Inicialmente, el análisis QRA identifica posibles accidentes, que es cualquier liberación de materia o energía.

El árbol de eventos considera los siguientes accidentes posibles: ebullición de vapor de expansión de líquido (BLEVE), explosión de nube de vapor no confinada (UVCE), incendio y liberación tóxica.

D. Indice de controlabilidad

Entre las varias alternativas para calcular las propiedades de control de los esquemas de separación, una técnica relativamente bien conocida es el cálculo del número de condición a través de la descomposición del valor singular (SVD) de la matriz de ganancia relativa del esquema de separación evaluado en un punto nominal, obtenido en Una política de control de bucle abierto.

La descomposición en valores singulares de una matriz dada se puede representar como el producto de tres componentes. Donde *K* es una matriz *n* x *m*, *U* es una matriz ortonormal *n* x *n* llamada el "vector singular izquierdo", V es una diagonal *m* x *m* de los escalares comúnmente llamados "valores singulares". Estos valores se pueden organizar, de acuerdo con su valor, por ejemplo: $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3 \ldots \sigma_m > 0$

El número de condición es una medida de la dificultad relativa que puede presentar un problema de control multivariable desacoplado. El número de condición se calcula de la siguiente manera.

$$\gamma = \sigma_{max}/\sigma_{min} \quad (4)$$

En términos del control de proceso, un número de condición grande puede indicar que no será práctico satisfacer todo el conjunto de objetivos de control (sin importar la estrategia de control utilizada). En un sentido físico, el número de condición es la relación de las ganancias desacopladas máximas y mínimas de circuito abierto del sistema. Un número de condición grande es evidencia de que la sensibilidad relativa del caso de estudio en una dirección multivariable es muy débil.

Para el análisis de control, cada alternativa de purificación proporciona una matriz de ganancia relativa en su estado nominal. Para obtener esta matriz, los esquemas se someten a una perturbación en una variable manipulable (relación de reflujo, servicio de recalentamiento, etc.) La magnitud de la

perturbación es lo suficientemente pequeña (0.5%) para que se pueda asumir un comportamiento de primer orden según muchos Trabajos previos. De esta manera, para generar la matriz de ganancia relativa, se debe aplicar un cambio de paso en la variable manipulada y, posteriormente, este cambio se debe dividir entre dos.

IV. PROBLEMA DE OPTIMIZACIÓN Y METODOLOGÍA DE OPTIMIAZCIÓN

La función objetivo tendría en cuenta los cuatro objetivos ya mencionados. Entonces la función objetivo se describe como:

$$Min\ (TAC, EI99, IR, \gamma) = f(N_{tn}, Nf_n, R_{rn}, F_{rn}, P_{cn}, FC_{cn}) \quad (5)$$

$$Sujeto\ a\ x_m > y_m$$

Donde TAC es el costo anual total, EI99 es el eco-indicador 99, IR es el riesgo individual, γ es el número de condición y Rec la recuperación para todos los compuestos químicos. N_{tn} son etapas de columna, N_{fn} es la etapa de alimentación, Rrn es la relación de reflujo, F_{rn} es destilado o flujo de fondos, además, para el cálculo de IR se consideran muchas propiedades fisicoquímicas como el calor de combustión, peso molecular, LC_{50}, etc. y_m y x_m son los vectores de purezas obtenidas y requeridas para los m_{th} componentes, respectivamente. En este ejercicio de optimización de objetivos múltiples, se consideraron alrededor de 25 variables, continuas o discretas.

Para optimizar el caso de estudio, este trabajo empleó un algoritmo de optimización estocástica híbrida, Evolución diferencial con lista de tabúes (DETL). Este método evolutivo emplea los pasos clásicos de evolución diferencial, sin embargo; su acción de búsqueda se mejora a través del concepto de Tabu List (TL) [9]. La aplicación del método se realizó mediante una plataforma híbrida, que implica la interacción entre Microsoft Excel, Aspen Plus y Visual Basic. Para la tarea de optimización, se utilizaron los siguientes parámetros en el método DETL: 200 individuos, 1000 generaciones, una lista tabu del 50% del total de individuos, un radio de tabu de 2.5 * 10-6, 0.80 y 0.6 para las fracciones de cruce y mutación, respectivamente.

V. RESULTADOS

Con respecto a la correlación entre TAC e IR, la Figura 3 muestra la tendencia entre ambos objetivos. Era posible obtener alternativas más seguras; sin embargo, mientras IR sea más bajo, el TAC aumentará notablemente. Durante el proceso de optimización, se observó el papel de algunas variables de diseño; Se observó una clara tendencia entre el diámetro y el valor de IR. Por ejemplo, los valores más bajos de IR se obtuvieron con una relación de reflujo también baja.

De igual forma, los valores de IR más bajos se obtuvieron con columnas de tamaño pequeño (diámetro corto). Esta conclusión preliminar se conecta inmediatamente con la Fig. 3 donde se estudian IR y EI99. Se observa una tendencia similar, los valores bajos de IR corresponden directamente con los valores altos de EI99. El EI99 está fuertemente conectado con el uso de vapor y acero. Por lo tanto, se obtuvieron valores de IR bajos con una baja relación de reflujo / servicio de recalentamiento.

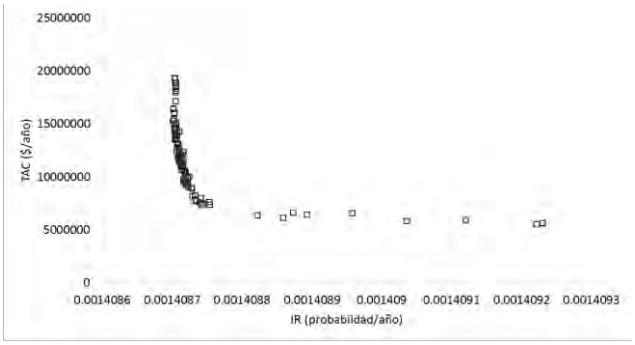


Fig. 3. Pareto TAC/IR

Con respecto a la evaluación del TAC y el número de condición, la Fig. 4 muestra el frente de Pareto para ambas funciones objetivo. El número de condición nos permite saber las propiedades de controlabilidad esperadas de los esquemas analizados. Aunque el tamaño de las columnas es una de las variables de diseño que se utilizan para correlacionarse con el número de condición, durante la prueba de optimización, la variable de diseño que mostró mayor tendencia fue la relación de reflujo. Mientras el reflujo aumente disminuye número de condición, los valores altos de TAC están relacionados con los valores de número bajo de condición (lo que significa que la capacidad de control integrada tiene costo).

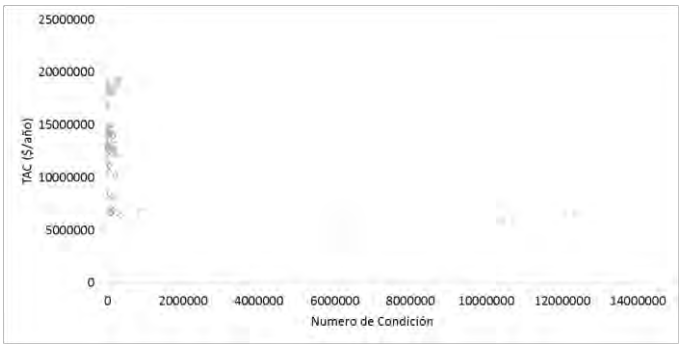


Fig. 4. Pareto TAC/número de condición

Con respecto a la evaluación de los valores de TAC y EI99, el comportamiento antagonista observado fue de acuerdo con el trabajo previamente informado por Sánchez-Ramírez et al. [10]. En la zona superior del frente de Pareto, comúnmente, hay diseños con columnas de gran tamaño pero con cargas de calor relativamente bajas. Esta combinación produce valores altos de TAC junto con valores pequeños de EI99. La zona inferior, por otro lado, está compuesta principalmente por columnas de tamaño reducido pero grandes cargas térmicas. Finalmente, en medio de ambas zonas, las funciones objetivas alcanzan sus valores mínimos.

Por otro lado, la Tabla 2 muestra las funciones objetivas obtenidas después del proceso de optimización de los esquemas de destilación pura. A primera vista, sería fácil seleccionar la mejor alternativa entre esos cuatro esquemas. Sin embargo, después del proceso de optimización, las recuperaciones de MEK obtenidas después de la optimización, para las purezas

mencionadas, fueron 99.9% en peso, 65.4% en peso, 56.6% en peso y 44.9% en peso para S2, S1, S3 y S4, respectivamente. Para los subproductos 2, 3-BD / IBA, las recuperaciones fueron 99.9 / 61.3% en peso, 99.9 / 74.4% en peso, 99.9 / 99.7% en peso, y 99 / 98.8% en peso para S2, S1, S3 y S4, respectivamente.

Además, tenga en cuenta que la diferencia en IR se refleja inmediatamente debido a la diferencia en el número de columnas. Dado que los esquemas S2 y S3 están diseñados con solo cuatro columnas de destilación, es evidente que la disminución de IR se debe también a una disminución del número de columnas.

Teniendo en cuenta que, por ejemplo, la energía total invertida en S2 es de aproximadamente 271764 MJ / h; por otra parte, el mejor punto obtenido para el proceso híbrido requiere 51580 MJ/h, lo que representa una reducción de energía de 220184 MJ/h. Además, teniendo en cuenta la producción de MEK, el esquema S2 consume 35 MJ/kg_{MEK} y el esquema S5 6.7 MJ/kg_{MEK}. En el escenario hipotético donde se quemó todo el MEK producido como combustible, con 31.45 MJ/kg como densidad de energía, el beneficio energético del proceso posterior para S2 y S5 sería de -31266 MJ/h y 188918 MJ/h, respectivamente. Finalmente la Tabla 3 muestra los principales parámetros de diseño de la alternativa intensificada.

Además, es importante la reducción en EI99 también es notable. Por ejemplo, S2 presenta un impacto ambiental de 16200579 puntos / año; sin embargo; El esquema presentó 1338593 puntos / año una reducción por encima del 90%. Con respecto a la seguridad inherente, el esquema S2 es más seguro que el esquema intensificado de alrededor del 5%. Como se mencionó anteriormente, la seguridad inherente se ve afectada por muchas circunstancias, en este caso, el aumento de IR en el esquema híbrido se debe inicialmente al aumento en las columnas de destilación, cuatro columnas para el esquema S2 y seis para S5. Además, tenga en cuenta en el esquema S2 que la presencia de agua en muchas columnas reduce la concentración de componentes peligrosos y, en consecuencia, la seguridad inherente. Sin embargo, en el esquema S5, la mayoría del agua fue eliminada inicialmente por el agente de masa.

Tabla 2

	S1	S2	S3	S4
TAC ($ y^{-1})	104719750	31011553	153136510	4435273
Eco-Ind (points y^{-1})	2993581413	14669116	16200579	891801275
Condition Number	3.8	3.99	4.78	147.5
IR (Probability y-1)	0.00167156	0.0013323	0.00133414	0.00166587

Tabla 3

	LLE	C2	C3	C4	C5	C6
Etapas	10	33	45	45	43	38
Relación de reflujo		3.483	0.529	16.636	1.995	18.674
Etapa de alimentación	1, 10	4	27	5	23	27
Diametro (m)	1.455	1.285	1.407	1.544	1.098	1.324
Presión (kPa)	101.353	101.353	101.353	101.353	101.353	101.353
Flujo Destilado (kmol h^{-1})		111.997	1693	19.193	11.537	1.386
Reboiler duty (kW)		6354	4125	3202	408	236.8
TAC ($ $año^{-1}$)	7903251					
Eco-Ind (puntos $año^{-1}$)	1338593					
Numero de condición	88121					
IR (Probabilidad $año^{-1}$)	0.0014087					

VI. CONCLUSIONES

Este trabajo propone una alternativa intensificada para purificar MEK para superar todos los obstáculos en los sistemas de destilación convencionales. Además, también propone la evaluación e inclusión del riesgo inherente y el número de condición (conjuntamente con los índices económicos y ambientales) en las primeras etapas de diseño para generar alternativas de separación que satisfagan las necesidades globales actuales. Después del proceso de optimización, todos los esquemas de separación mostraron resultados muy interesantes. La alternativa intensificada, un proceso híbrido basado en LLE, resultó ser la más promisoria, ya que era la única alternativa capaz de recuperar y purificar toda la mezcla de alimento. A diferencia de los esquemas de destilación pura, que no eran energéticamente viables, el proceso híbrido mejora el consumo de energía, la ganancia de energía y la eficiencia termodinámica en comparación con el esquema basado en la destilación. Además, mostró un gran ahorro de energía que, por lo tanto, se observa en los parámetros de rendimiento como TAC, EI99 e IR. A pesar de que las propiedades dinámicas, medidas con el número de condición, no son relativamente competitivas para el esquema intensificado, la reducción en muchos índices puede motivar una estrategia de control correcta en un estudio de ciclo cerrado.

Además, fue posible conocer la correlación existente entre varias alternativas de diseño en las funciones objetivo, destacando la relación de reflujo y las tareas de calor. En otras palabras, fue posible comprender las tendencias y las zonas de

oportunidades para diseñar alternativas de separación para satisfacer las necesidades económicas, ambientales, de control y de seguridad actuales. De lo contrario, este tipo de esfuerzos de investigación combinados con estudios de otras áreas de conocimiento podrían conducir en años futuros a una producción rentable de biocombustibles, que podría competir con los combustibles tradicionales basados en petróleo..

REFERENCIAS

[1] Yabe, Kuniaki, et al. "Market penetration speed and effects on CO2 reduction of electric vehicles and plug-in hybrid electric vehicles in Japan." Energy Policy 45 (2012): 529-540.

[2] Mariano, Adriano Pinto, and Rubens Maciel Filho. "Improvements in biobutanol fermentation and their impacts on distillation energy consumption and wastewater generation." BioEnergy Research 5.2 (2012): 504-514.

[3] Alzate, CA Cardona, and OJ Sánchez Toro. "Energy consumption analysis of integrated flowsheets for production of fuel ethanol from lignocellulosic biomass." Energy 31.13 (2006): 2447-2459.

[4] Hernandez, Salvador. "Analysis of Energy-Efficient Complex Distillation Options to Purify Bioethanol." Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology 31.4 (2008): 597-603.

[5] Hoppe, Fabian, et al. "Tailor-made fuels for future engine concepts." International Journal of Engine Research 17.1 (2016): 16-27.

[6] Ji, Xiao-Jun, He Huang, and Ping-Kai Ouyang. "Microbial 2, 3-butanediol production: a state-of-the-art review." Biotechnology advances 29.3 (2011): 351-364.

[7] Murphy, Carl David. "Process of recovering methyl ethyl ketone from an aqueous mixture of methyl ethyl ketone and ethanol." U.S. Patent No. 6,121,497. 19 Sep. 2000.

[8] Penner, Daniel, et al. "Conceptual Design of Methyl Ethyl Ketone Production via 2, 3-Butanediol for Fuels and Chemicals." Industrial & Engineering Chemistry Research 56.14 (2017): 3947-3957.

[9] Sharma, Shivom, and Gade Pandu Rangaiah. "An improved multi-objective differential evolution with a termination criterion for optimizing chemical processes." Computers & Chemical Engineering 56 (2013): 155-173.

[10] Sánchez-Ramírez, Eduardo, et al. "Economic and environmental optimization of the biobutanol purification process." Clean Technologies and Environmental Policy 18.2 (2016): 395-411.

Contribución de los frentes fríos a la potencia del oleaje: sur de Tamaulipas y norte de Veracruz.

M.J. Ulloa, A. Olivares Torres, M. A. Díaz Maya*
Instituto Politécnico Nacional, CICATA-Altamira
Altamira, México
*sidescansonar2003@yahoo.com.mx

***Resumen*— La transición hacia las energías renovables con compromiso ambiental y social requiere identificar sitios con alto potencial energético, así como variaciones en espacio y tiempo del recurso entre muchos otros componentes. La energía oceánica constituye un recurso global cuyo potencial no ha sido totalmente evaluado en México. La energía del oleaje en particular tampoco ha sido explotada ni se cuenta con un atlas nacional que proporcione información confiable de la disponibilidad y horas de extracción y producción. En las aguas someras del sur de Tamaulipas y norte de Veracruz, se instalaron dos perfiladores acústicos de olas y corrientes con el objeto de estimar el potencial energético del oleaje. Entre noviembre de 2017 y septiembre de 2018 se identificaron los pulsos de energía generados por 29 frentes fríos. La potencia máxima fue mayor de 75 kilovatios por metro para 15 frentes fríos. Aunque la potencia promedio fue 15 kilovatios por metro, la potencia acumulada calculada a partir del espectro direccional del oleaje fue 113 megavatios por metro con un coeficiente de variación de 1.5. Los eventos más intensos ocurrieron en diciembre de 2017 y en abril de 2018, ambos con una potencia promedio del orden de 100 kilovatios por metro, pero con una potencia acumulada y duración, en orden respectivo, de 8 megavatios por metro y 83 horas y 3 Megavatios por metro y 25 horas. Los convertidores de energía requieren sitios con una potencia entre 15 y 75 kilovatios por metro para poder extraer energía de las olas. El reto tecnológico consiste en desarrollar/adaptar dispositivos robustos que capturen pulsos de energía intermitente que funcionen también como sistemas de protección para el hábitat de especies y la disminución de la erosión de playas, al igual que la tecnología de almacenamiento a fin que la electricidad generada sea empleada a nivel de microsistema (edificios, desalinización, comunidades marginadas).**

Palabras clave*— *Sustentabilidad energética; Energía oceánica; Oleaje; Frentes fríos; Tamaulipas.

I. Introducción

Los frentes fríos son sistemas frontales atmosféricos caracterizados por una disminución abrupta de la temperatura que coincide con un canal de presión y un cambio en la rapidez y dirección del viento a nivel de superficie [1]. El paso de los frentes fríos por el Golfo de México inicia en septiembre y finaliza en mayo del año siguiente, sin embargo, pueden iniciar en agosto y presentarse fuera de temporada durante el mes de junio [2]. Estos eventos de alta energía se presentan cada 3 u ocho días, duran de 1 a varios días, y sus efectos pueden permanecer hasta 2 semanas posteriores al paso del frente [2-4]. Los frentes fríos son importantes porque producen flujos de sedimentos considerables en las cuencas exorreicas [5] y son un mecanismo natural en la removilización de sedimentos en las estuarios y costas adyacentes, donde el incremento en la altura de la ola se combina con las olas y las corrientes para incrementar el esfuerzo tangencial del fondo, y de aquí inducir la resuspensión de los sedimentos [6]. Otros efectos incluyen cambios en el nivel del agua en estuarios semicerrados [3] y en el reclutamiento postlarval del camarón café [7]. A nivel local, en el estuario del río Pánuco, los pescadores interrumpen sus actividades durante el paso de los frentes fríos porque el Puerto de Tampico se cierra a la navegación de embarcaciones menores. La precipitación pluvial y las rachas de viento pueden provocar inundaciones y la caída de árboles, luminarias y espectaculares en los municipios de Altamira, Ciudad Madero y Tampico, ocasionando daños materiales a la población.

En otro orden de ideas, la vocación del Estado de Tamaulipas es industrial. En las regiones norte y central, la reforma energética ha beneficiado con importantes inversiones en materia eólica y biogas. En la región sur, las necesidades actuales de energía se cubren mediante centrales eléctricas de ciclo combinado (7), termoeléctricas convencionales (4), centrales de turbo gas (4), cogeneración eficiente (2) y combustión interna (1), que en conjunto generan el 55% de la producción de energía eléctrica a nivel estatal y alrededor del 7% a nivel nacional. Este potencial energético permite mantener el crecimiento del Complejo Industrial Portuario de Altamira, el cual aporta el 30% del total de la producción nacional de petroquímicos. Aunque existen planes para la construcción de termoeléctricas y plantas de cogeneración que coadyuvarán a que el sector energético siga desarrollándose de manera sustentable y sostenible en el estado, el potencial energético de su extenso mar patrimonial que constituye el 190% de la superficie continental, permanece inexplorado.

La energía oceánica es un área emergente en pleno desarrollo y aún no se encuentra a un nivel competitivo con la energía eólica, eólica marina, solar y otras tecnologías tradicionales de generación de energía. Particularizando en el oleaje, la reducción del riesgo de inversión y del costo de generación antes de su aplicación comercial, requiere de la realización de pruebas durante largos periodos de tiempo en sitios claves para evaluar el desempeño de los convertidores de energía del oleaje (CEO) en electricidad, así como el impacto ambiental y social. El diseño o adaptación adecuado(a) de los CEO y la estimación de la producción de energía, requiere a su vez de caracterizar las variaciones de energía en dichos sitios por medio de las observaciones disponibles, ya sea continuas a

corto y largo plazo (> 10 años) o en intervalos de tiempo irregulares. Es menester cuantificar el recurso energético pues los CEO debieran garantizar que el suministro de energía eléctrica sea continuo y estable a los usuarios potenciales.

El objetivo del presente trabajo es cuantificar el potencial energético del oleaje en las aguas someras de la costa sur de Tamaulipas y norte de Veracruz, a fin de coadyuvar en el diseño y elaboración de prototipos para la producción de energía a partir del oleaje, adaptados a un contexto regional.

II. Materiales y métodos

A. Equipo de medición

En noviembre de 2017, se instalaron dos perfiladores acústicos Doppler de olas y corrientes marca Nortek de 1 megahercio de frecuencia (Fig. 1), a unos 15 km al norte y sur de la desembocadura del río Pánuco (Fig. 2).

Fig. 1. Perfilador de olas y corrientes fondeado en el norte de Veracruz.

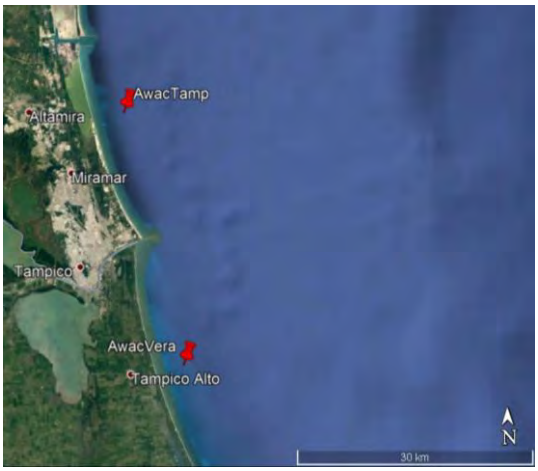


Fig. 2. Localización del equipo de medición (Fuente: GoogleEarth).

La frecuencia de muestreo interna de los perfiladores de 1 megahercio es de 6 hercios. Para el recambio, se utiliza un perfilador cuyo transductor acústico tiene una frecuencia de 600 kilohercios y una frecuencia interna de muestreo de 4 hercios, también de la misma marca. Los tres perfiladores miden directamente la superficie libre mediante un haz acústico vertical muy angosto (1.7 grados) denominado AST (*Acoustic Surface Tracking*). Los datos de oleaje que se obtienen con el AST se miden con una frecuencia de 4 hercios con el perfilador de 1 megahercio y de 2 hercios con el perfilador de 600 kilohercios. Todos los perfiladores están programados para medir cada hora en ráfagas de 17 minutos. Las corrientes en la columna de agua se miden cada 10 minutos.

El perfilador situado al norte (AwacTamp), está a unos 9 kilómetros al sur de la escollera sur del Puerto Industrial de Altamira, la cual tiene una longitud aproximada de 2.4 kilómetros. La longitud de la escollera sur de la bocana del río Pánuco es de 1.7 kilómetros. Ambos perfiladores (AwacTamp y AwacVera) se encuentran a unos 4 kilómetros de una costa con régimen erosivo y a una distancia por encima del fondo de 19.2 metros y 17.0 metros respectivamente (Fig. 2).

B. La potencia del oleaje

La potencia del oleaje o flujo de energía del oleaje incidente por longitud de cresta de ola unitaria, en kilovatios por metro, se estimó directamente del espectro direccional del oleaje obtenido por los perfiladores acústicos de acuerdo a,

$$J = \rho\, g \int_{\theta_l}^{\theta_u} \int_{f_l}^{f_u} S(f,\theta)\, C_g(f,d)\; df\, d\theta \qquad (1)$$

En la ecuación (1), $\rho, g, S(f,\theta), C_g(f,d), f, \theta$ y d son, en orden respectivo, la densidad del agua, la aceleración de la gravedad, el espectro del oleaje en frecuencia y dirección, la velocidad de grupo, la frecuencia y la dirección de propagación del oleaje, y la profundidad del agua. Los intervalos de integración para la dirección y frecuencia de las olas, indican los limites inferior (0 grados y 0.02 hercios) y superior (356 grados y 0.40 hercios) de la discretización del espectro del oleaje que se realiza durante el procesamiento de datos, en intervalos de 4 grados para la dirección y 0.01 hercios para la frecuencia.

La velocidad de grupo es dada por,

$$C_g(f,d) = \frac{g}{4\pi f}\left(1 + \frac{2kd}{\sinh(2kd)}\right)\tanh(kd) \qquad (2)$$

En la ecuación (2), $k = 2\pi/L$ es el número de onda y L la longitud de onda, calculada a través de la solución explícita exacta en dos pasos propuesta por [8].

C. Indicadores de variabilidad

La potencia acumulada durante una temporada completa de frentes fríos o en un frente frío en particular, puede estimarse de acuerdo a su duración τ, como [9],

$$J_e = \int_0^{\tau} J\; d\tau \qquad (3)$$

La variabilidad temporal del recurso del oleaje se estima como [10],

$$COV(J) = \frac{\left[(J-\bar{J})^2\right]^{1/2}}{\bar{J}} \qquad (4)$$

En la ecuación (4), *COV* es el coeficiente de variación y la sobre barra indica el promedio durante el periodo de mediciones o durante la temporada de frentes fríos. Los CEO son generalmente mas eficientes en sitos donde el flujo de energía es moderado y estable. Valores de *COV* entre 0.85 y

0.90 indican que el recurso del oleaje es moderadamente inestable [10]. Las regiones consideradas ricas en energía ocurren cerca de la costa en el hemisferio norte, donde el coeficiente de variabilidad temporal presenta valores hasta de 1.5 [10].

III. Resultados y discusión

Durante la temporada de frentes fríos del ciclo 2017-2018 se presentaron 48 sistemas frontales (Fig. 3) y un frente fuera de temporada el 21 de mayo de 2018 [11].

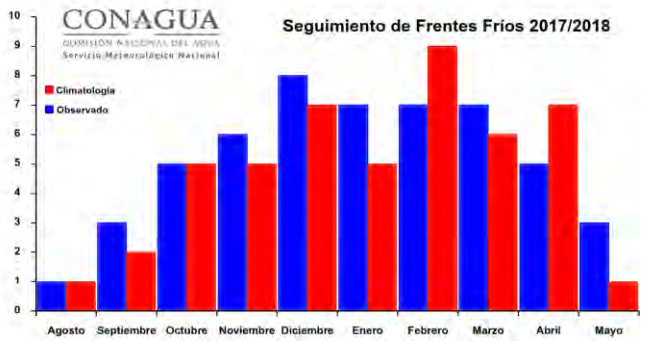


Fig. 3. Número de sistemas frontales en el ciclo 2017-2018 (Fuente: [11]).

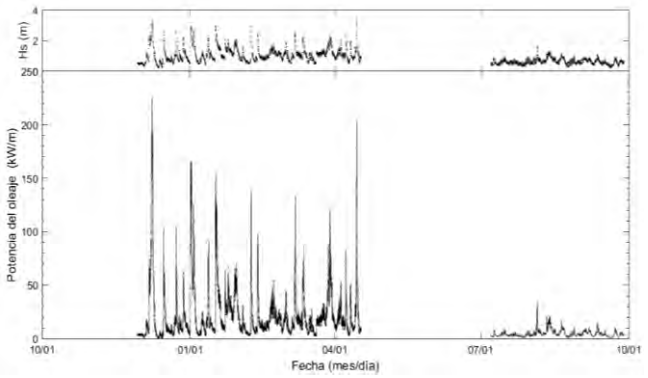


Fig. 4. Altura significante (Hs) y potencia del oleaje en el anclaje AwacTamp.

La identificación de los frentes fríos individuales se hizo a través del resumen de eventos meteorológicos registrados en el 2017 y 2018 proporcionado por la Secretaría de Protección Civil del Estado de Veracruz. El Servicio Meteorológico Nacional, a través de la Comisión Nacional del agua, publica el seguimiento continuo de los sistemas frontales que ingresan a México en reportes del clima y mediante imágenes de satélite interpretadas. Sin embargo, no cuenta con un portal de internet que ofrezca el acceso a un banco histórico de imágenes interpretadas. Adicionalmente, los reportes del clima únicamente describen los sistemas frontales que se consideran sobresalientes. No se considera buena práctica relacionar pulsos de energía del oleaje con eventos de frentes fríos sin la información meteorológica adecuada, pues se pueden presentar sistemas frontales atmosféricos que no ingresan al país, o bien, se disipan en el interior del país y por consiguiente no ingresan al Golfo de México.

En el anclaje AwacTamp se logró identificar, sin ambigüedad alguna, 22 eventos de frentes fríos. Un problema técnico que consistió en el ajuste erróneo de la junta tórica de goma del cilindro de baterías, impidió el cierre hermético de manera que el cilindro se inundó de agua y no se obtuvieron mediciones de oleaje de abril a julio aproximadamente. La Fig.4 muestra la serie de tiempo de la altura significante y la potencia del oleaje de noviembre de 2017 a septiembre de 2018. La potencia promedio calculada de la ecuación (1), excluyendo el intervalo de tiempo sin mediciones, fue de 15.9 kilovatios por metro con un coeficiente de variación de 1.5. La correspondiente potencia acumulada, obtenida de la ecuación (3), fue de 84.4 megavatios por metro.

La serie de tiempo más completa se logró con el anclaje AwacVera, donde se observan los pulsos de energía del oleaje generados por los frentes fríos y la potencia del oleaje posterior a la temporada (Fig. 5). En este caso, se consiguió identificar 28 frentes fríos y un frente frío fuera de temporada sin ambigüedad alguna, así como 15 pulsos de energía asociados a viento con componen sur ("suradas") y/o zonas de inestabilidad por ondas tropicales. La potencia promedio durante todo el periodo de mediciones fue de 15.0 kilovatios por metro y el coeficiente de variación de 1.5. La potencia acumulada fue de 113.2 megavatios por metro.

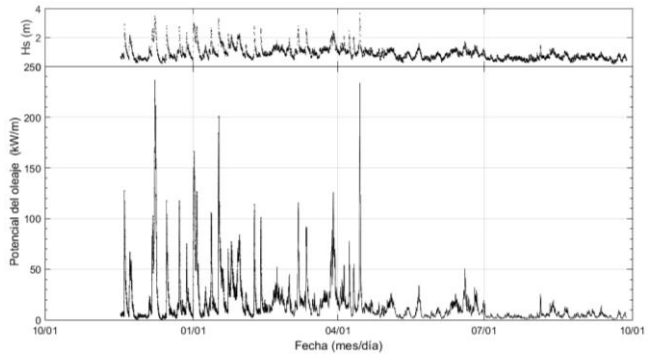


Fig. 5. Altura significante (Hs) y potencia del oleaje en el sitio AwacVera.

La potencia promedio anual reportada para aguas profundas ($d > L/2$) del Golfo de México a partir de modelos numéricos es menor de 10 kilovatios por metro [10,12], pero si se consideran eventos extremos es mayor de dicho valor [13]. En el registro de 10 meses en aguas someras (Fig. 5), excluyendo los pulsos de energía debidos al paso de los frentes fríos, se obtuvo una potencia promedio de 5.8 kilovatios por metro con un coeficiente de variación de 0.9 y una potencia acumulada de 17.8 megavatios por metro. Este último valor contrasta con la potencia acumulada de 95.4 megavatios por metro obtenida durante los frentes fríos observados. La correspondiente potencia promedio fue de 21.3 kilovatios por metro con un coeficiente de variación de 1.3. El oleaje generado durante la temporada de frentes fríos representa una riqueza susceptible de ser cosechada en el Golfo de México.

La potencia fue mayor de 75 kilovatios por metro en 15 pulsos de energía generados por los frentes fríos (Fig. 5), el límite superior que requieren los CEO para extraer energía del oleaje. La máxima potencia observada se presentó entre el 6 y

el 9 de diciembre de 2017 con el arribo del frente frío número 14, en el cual se generó la primera tormenta invernal de la temporada 2017-2018 con vórtice de desplazamiento entre los estados de Coahuila y Chihuahua. Este sistema frontal ingresó al país el 4 de diciembre entre los estados de Baja California y Sonora, produciendo nevadas severas el día 7, así como una temperatura mínima de -3.7 grados Celsius en Corona Tamaulipas el día 10 [14]. Las precipitaciones acumuladas máximas fueron de 110 milímetros en Misantla, Veracruz [14]. En la Fig. 6 se muestra el campo de viento para el día 9 de diciembre de 2017, obtenido gratuitamente del producto satelital de viento denominado "*blended sea winds*" (disponible en el portal de internet: https://www.ncdc.noaa.gov/ data-access/marineocean-data/ blended-global/ blended-sea-winds). Dicho producto no cuenta con datos espaciales completos para los días 7 y 8 de diciembre de 2017.

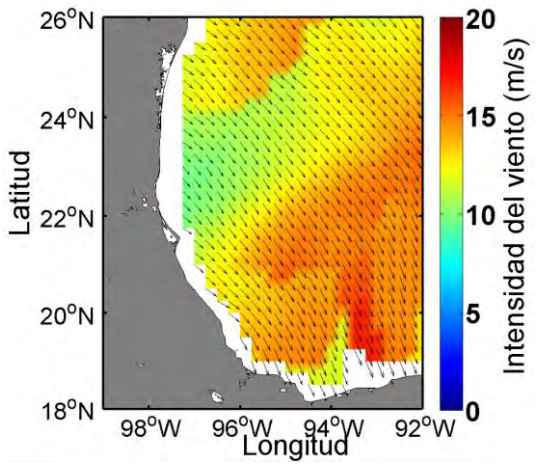


Fig. 6. Campo espacial del viento para el 9 de diciembre de 2017.

El sistema frontal atmosférico número 14 alcanzó la costa sur del Estado de Tamaulipas el 6 de noviembre de 2017 [14]. La Fig. 7 muestra la potencia del oleaje obtenida para dicho frente frío con las mediciones del anclaje AwacTamp.

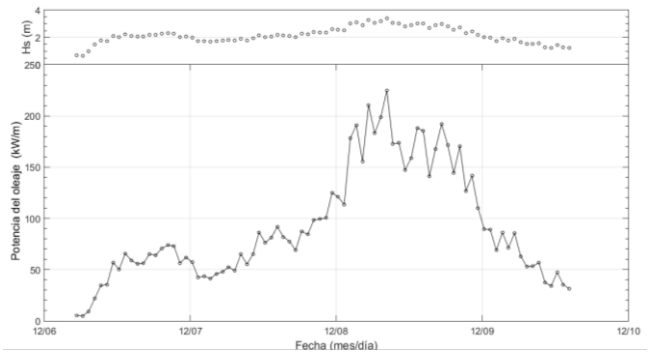


Fig. 7. Altura significante (Hs) y potencia del oleaje para el frente frío 14.

La potencia máxima fue de 224.6 kilovatios por metro y la potencia promedio de 91.6 kilovatios por metro. En el anclaje AwacVera también se registro la señal del frente frío 14 pero con una potencia máxima y una potencia promedio de 236.1 y 100.7 kilovatios por metro, respectivamente. La duración del pulso de energía se determinó con base en el espectro de frecuencia para una frecuencia de 0.25 hercios. La razón es que las componentes del oleaje con frecuencias en el intervalo 0.22-0.30 hercios pueden considerarse como trazadores de la respuesta del campo de oleaje al campo de viento, pues dichas frecuencias relativamente altas responden más rápido a los cambios del esfuerzo del viento que las componentes del oleaje con frecuencias relativamente más bajas [15]. La potencia acumulada correspondiente a la Fig. 7 fue de 7.4 megavatios por metro en 82 horas. La potencia acumulada en el anclaje AwacVera fue mayor, 8.3 megavatios por metro en 83 horas.

El segundo pulso de energía con mayor intensidad no ocurrió en el invierno sino en la primavera. La Fig. 8 muestra la potencia del oleaje observada durante el paso del frente frío número 44 durante el 14 y 15 de abril de 2018 en el anclaje AwacTamp. Este sistema frontal ingresó a territorio nacional el 12 de abril de 2018 por el noroeste de Baja California y se desplazó rápidamente por la vertiente del Golfo de México a partir del 14 de abril [16]. En Nuevo Laredo, Tamaulipas, se registró una disminución en la temperatura del aire de 40 grados Celsius a 25 grados Celsius en 24 horas [16].

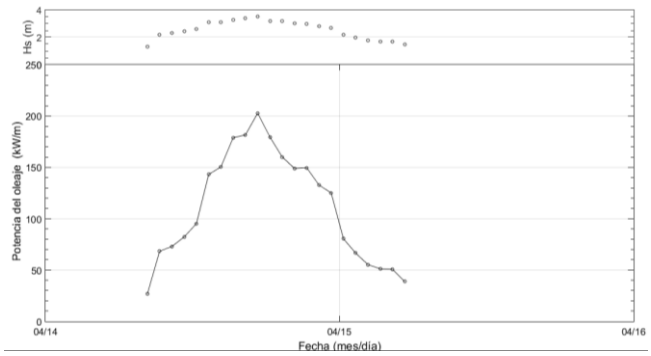


Fig. 8. Altura significante (Hs) y potencia del oleaje para el frente frío 44.

La potencia máxima obtenida durante el paso del frente frío número 44 fue de 202.8 kilovatios por metro y la potencia promedio de 111.0 kilovatios por metro. A su vez, la potencia acumulada fue de 2.4 megavatios por metro en 22 horas. En el anclaje AwacVera, se obtuvo una potencia máxima y una potencia promedio de 233.6 y 104.4 kilovatios por metro, respectivamente. La potencia acumulada fue de 2.6 megavatios por metro en 25 horas.

La eficiencia de los CEO disponibles puede ser afectada por las variaciones espaciales y las variaciones estacionales, anuales e interanuales de la potencia del oleaje [17]. La variación espacial de la potencia del oleaje observada en los dos sitios de medición puede describirse mediante la razón de la potencia promedio en cada sitio, $\bar{J}$, y la potencia promedio máxima, $\bar{J}_{max}$, cuyo valor fue de 15.9 kilovatios por metro en el sitio AwacTamp. Entonces, el valor de dicha razón para AwacVera es 15.0/15.9 = 0.94, mientras que para AwacTamp es 1. En ambos sitios se presentó un régimen de oleaje de alta densidad de potencia impulsada por sistemas frontales atmosféricos y un régimen de oleaje de baja densidad de potencia modulado por suradas y vientos asociados a zonas de

inestabilidad atmosférica. Este cambio de régimen debe considerarse en la adaptación y sintonización de algún tipo de CEO al sitio, pues idealmente debería resistir y sobrevivir la temporada de mayor actividad del oleaje, así como operar y producir electricidad sin interrupciones. En la balanza están dos periodos de tiempo donde se produce alta densidad de potencia con alta variabilidad temporal, y baja densidad de potencia con baja variabilidad temporal, implicando el diseño/adaptación de un CEO que trabaje en condiciones mixtas. Por otra parte, el segundo periodo de tiempo podría ser más adecuado para producir la cantidad de energía eléctrica que se requiere para satisfacer la demanda local. El mar Caspio y el mar Mediterráneo son ejemplos de estas últimas condiciones [18].

La direccionalidad del oleaje es también un factor a considerar en la elección de algún tipo de CEO pues existen diseños que solo capturan energía en una dirección particular [19]. En los sitios de estudio, la dirección azimutal promedio varió entre 18.4 y 113.1 grados (AwacTamp), y entre 3.2 y 111.1 grados (AwacVera). Aunque se podría diseñar un CEO que se auto orientara con la dirección dominante del oleaje, se requeriría investigar previamente en el sitio la interacción del oleaje con las corrientes, por ejemplo, la modificación del campo de corriente superficial por la deriva de Stokes y del oleaje refractado por el campo de corriente superficial, así como los efectos del agrupamiento de las olas y del cambio en dirección de la corriente promedio superficial durante el paso de un frente frío sobre el CEO.

Otro aspecto a considerar es la interconexión de un sistema local de generación de energía a la red eléctrica nacional, lo cual requiere de la construcción de líneas de transmisión y cables de potencia [20,21]. En México, la Comisión Federal de Electricidad no puede recibir todas las energías limpias porque está en los límites de su capacidad económica para construir nueva infraestructura. La solución estriba en la generación de energía en sitios cercanos al área de consumo con planes que contemplen el almacenamiento de energía como antídoto a la intermitencia de las energías limpias y la saturación de nodos de transmisión (cuellos de botella).

IV. Conclusiones

El noreste de México es una región energéticamente atractiva para analizar y probar prototipos de CEO, así como sistemas híbridos de energía con el recurso eólico costa afuera. La región presenta condiciones de alta y baja potencia bien diferenciados, con eventos energéticos de corta duración útiles para optimizar la eficiencia de la cosecha de energía del oleaje.

Agradecimientos

El financiamiento del trabajo es gracias al Fondo Sectorial CONACYT-SENER-Sustentabilidad Energética a través del proyecto CEMIE-Océano con clave 249795 y canalizado al Instituto Politécnico Nacional mediante el Convenio Específico de Colaboración IISGCONV-032-2016 con control interno SIP-2017-RE/009. Se agradece el apoyo del Dr. Saúl Miranda Alonso en la identificación de eventos meteorológicos.

Referencias

[1] D.M. Schultz, “A review of cold fronts with prefrontal troughs and wind shifts,” Mon. Wea. Rev., vol. 133, pp. 2449-2472, 2005.

[2] Comisión Nacional del Agua. “Reporte anual 2018,” Reporte del clima en México, 2018, unpublished.

[3] W. Huang, and C. Li, “Cold front driven flows through multiple inlets of Lake Pontchartrain estuary”, J. Geophys. Res.-Oceans, vol. 122, pp. 8627-8645, 2017.

[4] R. Luna-Niño, and T. Cavazos, “Formation of a coastal barrier jet in the Gulf of Mexico due to the interaction of cold fronts with the Sierra Madre Oriental mountain range,” Q. J. R. Meteorol. Soc., vol. 144, pp. 115-128, 2017.

[5] D.E. Barbé, J.F. Cruise, and K. Crowder, “Sediment transport in a swallow coastal estuary during the winter season,” J. Am. Water Resour. As., vol. 3, pp. 903-912, 2000.

[6] J.A. Carlin, G.-H. Lee, T.M. Dellapenna, and P. Laverty. “Sediment resuspension by wind, waves, and currents during meteorological frontal passages in a micro-tidal lagoon,” Estuar. Coast. Shelf. S., vol. 172, pp. 24-33, 2016.

[7] B.D. Rogers, R.F. Shaw, W.H. Herke, and RH. Blanchet, “Recruitment of postlarval and juvenile brown shrimp (*Penaeus aztecus* Ives) from offshore to estuarine waters of the northwestern Gulf of Mexico,” Estuar. Coast. Shelf. S., vol. 36, pp. 377-394, 1993.

[8] A.R. Vatankhah, and Z. Aghashariatmadari, “Improved explicit approximation of linear dispersion relationship for gravity waves,” Coast. Eng., vol. 81, pp. 30-31, 2013.

[9] P.D. Bromirski, and J..P. Kossin, “Increasing hurricane wave power along the U.S. Atlantic and Gulf coasts,” J. Geophys. Res.-Oceans, 113, C07012, 2008.

[10] A.M. Cornett, “A global wave energy resource assessment,” in Proceedings of the 18th Intternational Conference on Offshore and Polar Engineering, Vancouver, 2008, pp. 318-336.

[11] Comisión Nacional del Agua. “Reporte mayo 2018,” Reporte del clima en México, 2018, unpublished.

[12] K. Gunn, and C. Stock-Williams, “Quantifying the global wave power resource,” Renew. Energ., vol. 44, pp. 296-304, 2012.

[13] A. Felix, E. Mendoza, V. Chávez, R. Silva, and G. Rivillas-Ospina, “Wave and wind energy potential including extreme waves events: a case study of Mexico,” J. Coastal Res., vol. 85, pp. 1336-1340, 2018.

[14] Comisión Nacional del Agua. “Reporte dicembre 2017,” Reporte del clima en México, 2017, unpublished.

[15] N.E. Van de Voorde, and S.P. Dinnel. “Observed directional wave spectra during a frontal passage,” J. Coastal Res., vol. 14, pp. 337-346, 1998.

[16] Comisión Nacional del Agua. “Reporte abril 2018,” Reporte del clima en México, 2018, unpublished.

[17] N. Guillou, and G. Chapalain, “Annual and seasonal variabilities in the performances of wave energy converters,” Energy, vol. 165, pp. 812-823, 2018.

[18] F. Haces-Fernández, H. Li and D. Ramírez, “Wave energy characterization and assessment in the U.S. Gulf of Mexico, East and West Coasts with Energy Event concept,” Renew. Energ., vol. 123, pp. 312-322, 2018.

[19] K. Guiberteau, J. Lee, Y. Liu, Y. Dou, and T.A. Kozman, “Wave energy converters and design considerations for Gulf of Mexico”, Distrib. Generation Altern. Energy J., vol. 30, pp. 55-76, 2015.

[20] L.A. Vega de la Mora, C. Angeles Camacho, and A.Y. Melchor Quinto, Redes Eléctricas: Mercado Mayorista de Electricidad en México, Estado del Arte, 1rd ed. CEMIE-Océano, Universidad Autónoma de Campeche: Campeche, 2019.

[21] R.G. González Huerta, J.M. Sandoval Pineda, N. Hernández Pérez, and E. Álvarez del Río, Interconexión a la Red y Sistemas de Almacenamiento de Energía. Estado del Arte, 1rd ed. CEMIE-Océano, Universidad Autónoma de Campeche: Campeche, 2017.

La explotación del gas Shale en México: ¿Una oportunidad perdida?

Daniel Romo Rico
ESIA Ticomán, Instituto Politécnico Nacional
Ciudad de México, México
dromor@ipn.mx

Carlos Manuel Tejeda Galicia
ESIA Ticomán, Instituto Politécnico Nacional
Ciudad de México, México
cmtg83@gmail.com

***Resumen*— Las operaciones de explotación de gas en campos de lutitas en México son una oportunidad para neutralizar la dependencia del exterior y fortalecer la seguridad energética, sin embargo, existen un conjunto de retos que impiden su desarrollo. El objetivo de este trabajo es analizar el marco de explotación de esos campos no convencionales, para abonar elementos sobre su posible viabilidad de implementación en el país. El análisis contempla un análisis deductivo e inductivo en tres apartados. En el primero se analizan las consideraciones técnicas, económicas, ambientales y sociales del desarrollo de las operaciones, con énfasis en la experiencia de Estados Unidos. En un segundo apartado, se discute sobre la viabilidad de su potencial explotación, así como los principales retos identificados. Finalmente, se concluye que es viable el explotar los campos de lutitas en el país, si se realiza con un enfoque sustentable, con transparencia y apegada al marco legal existente y utilizando las mejores prácticas del estado del arte.**

Keywords—Gas natural, Petróleo, Campos no Convencionales, Energía, Desarrollo económico.

I. INTRODUCCIÓN

México ha enfrentado una constante caída en la producción de hidrocarburos desde mediados de la década pasada, siendo el caso del petróleo el de mayor disminución. La insuficiente inversión en exploración y explotación de nuevos campos, el agotamiento de los grandes campos petroleros, la ineficiencia de no acceder a la extracción en aguas profundas y la incapacidad de contar con una estrategia operativa muy clara para explotar los campos complejos, así como los vicios de la política pública y su poco transparente aplicación, han sido los principales factores que explican la menor producción de hidrocarburos.

Aunque se han realizado esfuerzos para impulsar el sector energético mediante el uso de las fuentes renovables, la dependencia de los hidrocarburos es elevada y se prevé siga creciendo en los años por venir en México. Las principales instituciones internacionales (Agencia Internacional de Energía, World Energy Council, Administración de Información de Energía) como empresas petroleras (PB, Exxon, Shell, entre otras) que realizan prospectivas así lo prevén.

Una de las potenciales fuentes de reservas de hidrocarburos a nivel global está en los denominados campos no convencionales, entre los que se destacan los de lutitas (o shale), que contienen gas natural, condensados y petróleo crudo y que son sujetos de este estudio.

Existen distintos puntos de vista sobre la viabilidad de explotar los campos no convencionales de shale gas en el mundo, existiendo los más radicales que consisten en no explotarlos por los efectos nocivos de sus emisiones ambientales, los problemas geológicos y sociales originados, como es el caso de algunas naciones europeas como Francia y Bulgaria. En cambio, existe la visión optimista, que considera una oportunidad de abasto energético, entre quienes se ubican un grupo de naciones que están basándose en su explotación como son Estados Unidos, Argentina o China, y otra cincuentena de naciones.

La pregunta para México es ¿se deben continuar explotando los campos no convencionales para contribuir a abastecer las necesidades de la economía y contar con un mecanismo de generación de divisas y coadyuvar con la seguridad energética nacional? Existe un cúmulo de factores por analizar que son sujetos de este trabajo de investigación y que tienen como objeto el abonar a la discusión nacional sobre la potencial explotación de las reservas prospectivas ubicadas en esos campos de lutitas. Ello, dada la necesidad de identificar potenciales alternativos para impulsar el desarrollo del país, promover el sector energético, y sobre todo fortalecer la seguridad energética.

Algunos trabajos han estado discutiendo sobre la viabilidad de explotar los campos de shale gas en México con posiciones contrastantes, como los que están a favor como el Clúster de Energía de Coahuila, los funcionarios del gobierno que concluyó en 2018, y algunos técnicos [1] [2]. Otros grupos están en contra como los grupos ambientalistas, como la Alianza Mexicana contra el Fracking, e incluso el propio gobierno actual, quien ha manifestado su negativa a esa técnica utilizada en la explotación de los campos de shale gas.

El análisis contempla el empleo de métodos deductivos e inductivos, que permiten contar con un conjunto de visiones alternativas, que coadyuven a formar criterios de decisión, de utilidad para la formulación de políticas públicas en materia energética.

II. DESARROLLO

Aunque se plantean cambios en la estructura de la oferta global de los combustibles utilizados, se han estado realizando mayores esfuerzos por elevar la eficiencia energética y la

conservación de la energía, pero también se busca utilizar combustibles más limpios, como el gas natural. Una de las alternativas de abasto ha residido, desde la segunda mitad de la década pasada con mayor intensidad, en la explotación de recursos no convencionales de petróleo y gas de lutitas -el cual podría aportar un cuarto de la producción global hacia el año 2030 [3]-.

Las rocas generadoras de hidrocarburos o rocas oleogeneradoras, no solo son rocas madre que aportan sus hidrocarburos a los yacimientos convencionales, sino que ahora son sujetas de exploración y explotación, en las cuencas geológicas, por su contenido residual de hidrocarburos líquidos y gaseosos. Estas rocas, son de origen sedimentarias marinas en general; de grano fino, tanto terrígenas como carbonatadas, de textura laminar, microlaminar y ultralaminar, conocidas en el mundo de modo práctico como "Oil Shale" y "Gas Shale".

Shale gas es el nombre que recibe el gas natural que es extraído de los campos que contienen lutitas, el cual se forma entre los 450 y los 5,000 metros de profundidad. Se almacena en la roca de tres maneras: adsorbido por el kerógeno; atrapado en los poros de sedimentos de grano fino intercalados en la lutita; o confinado en las fracturas internas.

El potencial de gas y aceite de lutitas está en función de su volumen (medido en espesor y extensión de área); riqueza orgánica (cantidad y tipo de materia orgánica); y madurez térmica (tiempo de exposición de la roca al calor), pero existen un conjunto de factores que enmarcan la decisión de explotarlos.

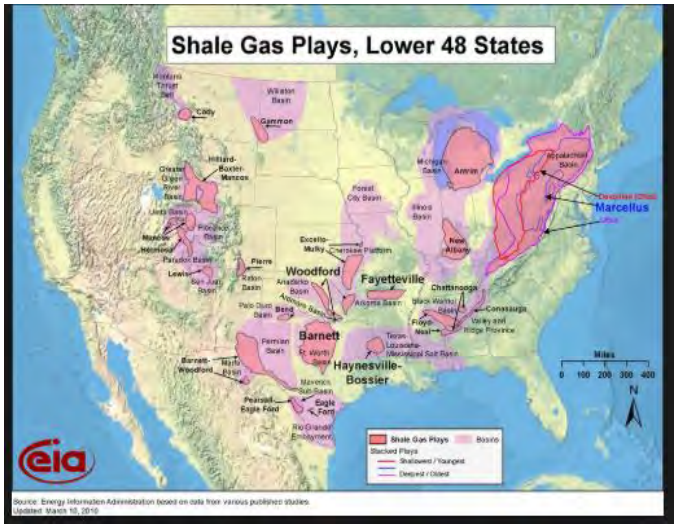
Aspectos Económicos. México ha registrado un crecimiento moderado de los ochenta a una tasa media de crecimiento anual de 2.4%, que le ha llevado a profundizar la desigualdad social, concentrar la riqueza y enfrentar un conjunto de problemas que se han estado arraigando de manera inadecuada, como son la inseguridad, la corrupción y el narcotráfico. La adopción del modelo económico desde esos años, ha propiciado la industrialización del país, basado en su vinculación con el mercado exterior y en donde la inversión extranjera ha sido pieza fundamental. Lo anterior, fue acompañado con el retiro paulatino del gobierno de las actividades productivas, y de la instrumentación de una política fiscal neutral, que limitaba su influencia de promoción de la actividad productiva.

Aunque, las remesas y el turismo han contribuido a apuntalar la actividad económica en el país, y junto con la Inversión Extranjera Directa, a evitar desequilibrios la balanza en cuenta corriente, es importante identificar actividades en el mercado interno que puedan coadyuvar al crecimiento de la estructura productiva y promuevan el desarrollo económico. La industria de los hidrocarburos puede ser uno de esos elementos, y en particular las actividades asociadas a la explotación de los campos no convencionales, como ha acontecido en Texas con la formación Eagle Ford y en la Cuenca Pérmica, que también forma parte del Estado de Nuevo México.

Los trabajos para la creación de la infraestructura de esos campos no convencionales, implican el construir caminos, las instalaciones para la perforación y explotación del pozo, los equipos auxiliares respectivos y la infraestructura del transporte de los productos, como gasoductos, vías férreas o caminos. Además, de que se involucran distintas especialidades técnicas, lo que detona en una demanda de empleos directos e indirectos.

En esos estados norteamericanos, se activó el mercado de bienes y servicios, en particular el comercio, el transporte, la construcción, el sector salud y el turismo, entre otros. Además, se favoreció en impulso al empleo en la industria petrolera, como en actividades ligadas con la llegada de empresas de servicios. Se favoreció el impulsa el crecimiento de las poblaciones, que, en el caso del sur de Texas, estaban en paulatino abandono [4].

Figura 4.- Mapa con 48 "plays" de Gas Shale en diferentes cuencas sedimentarias de los EUA



Fuente: EIA

México ocupa el lugar seis a nivel mundial con reservas de aproximadamente 545 miles de millones de pies cúbicos de gas natural y alrededor de 13 mil millones de barriles de petróleo no convencional [5]. Básicamente, se consideran cinco zonas con potencial de extracción de gas shale: Chihuahua, Sabinas-Burro-Picachos, Burgos, Tampico-Misantla y Veracruz. La principal zona prospecta es la formación Eagle Ford, que se extiende a Burgos desde Texas. El potencial éxito productor en esas regiones tendría la ventaja de contar con una robusta demanda de gas natural, dado el empuje industrial de los Estados de Nuevo León, Coahuila, Tamaulipas y los ubicados en la región del Bajío.

México contaba al cierre del 2017 con 60.2 miles de millones de barriles de petróleo crudo equivalente de reservas prospectivas, lo que representó más de la mitad del total de nacional. Pemex ha utilizado el fracking en la explotación de algunos pozos convencionales, pero también de algunos no convencionales por ejemplo en el proyecto Galaxia, en el estado de Coahuila y Limonaria, al norte de Chicontepec en el estado de Veracruz.

Sector energético. Aún a pesar de la instrumentación de la Reforma Energética desde 2013, que consolidó la posibilidad de que empresas privadas participaran en toda la cadena de valor, la industria petrolera nacional registra un comportamiento poco favorable en prácticamente todas sus actividades.

Ante la caída en la producción de hidrocarburos en México, es adecuado encontrar campos con reservas de hidrocarburos que permitan reimpulsar las actividades, propiciando el retomar la ruta de importante exportador de petróleo crudo, así como la autosuficiencia en la oferta de gas natural, eliminando la notable dependencia de otras naciones, en particular de Estados Unidos, cuya política exterior ha sido cambiante con el gobierno en turno.

Una mayor oferta de gas natural producido posibilitaría una mayor competencia y potenciales precios más bajos, como ha acontecido en el vecino país del norte. Esto tendría un impacto favorable sobre los consumidores nacionales, que podrían optar por su empleo a nivel residencial, menores precios de la electricidad y disponer un insumo a precio competitivo en el caso del sector industrial. De manera paralela, la mayor disponibilidad de gas natural podría incentivar el impulso de la petroquímica nacional, que desde la década de los ochenta ha perdido capacidad de producción y competitividad.

La promoción de la explotación del gas shale en el país puede ser una vía para abatir sus importaciones, limitando la dependencia del exterior y contribuyendo a reducir el déficit que se ha presentado en la industria de los hidrocarburos en el pasado reciente. Tales estímulos pueden derivarse de menores cargas fiscales y regalías cobrados por el gobierno.

Marco legal. Se rige por la normativa aplicable por la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos, en particular sobre la propiedad del Estado de las reservas ubicadas en el subsuelo, así como por las leyes secundarias que definen los criterios operativos, de manejo ambiental, fiscal y de liga con la sociedad.

Así, le aplican en la Ley de Hidrocarburos, la Ley de la Comisión Nacional de Hidrocarburos, la Ley de la Comisión Reguladora de Energía, entre otras. Las entidades responsables de aplicar el marco normativo y evaluar y sancionar, en su caso las operaciones de explotación de gas shale, son la Secretaría de Energía, la Comisión Nacional de Hidrocarburos, la Comisión Reguladora de Energía, la Agencia de Seguridad, Energía y Medio Ambiente, la Comisión Nacional del Agua. La Secretaría de Hacienda y Crédito Público determina los criterios financieros para el gobierno en los contratos de exploración y explotación.

Al igual que los campos convencionales en tierra, la formalización de los contratos en campos no convencionales también demanda un tratamiento adecuado sobre el manejo de los terrenos para desarrollar las operaciones, a fin de evitar conflictos sociales, sobre todo porque en el último caso se realizan una amplia cantidad de traslados de materiales.

De manera particular, se estableció un marco aplicable en materia de seguridad industrial, seguridad operativa y protección al medio ambiente para realizar las actividades de Exploración y Extracción de Hidrocarburos en los yacimientos no convencionales, así como criterios para el manejo de residuos peligrosos y el manejo especial de los hidrocarburos. Además, la CONAGUA estableció los lineamientos para la protección y conservación de las aguas nacionales en actividades de exploración y extracción de los hidrocarburos en los multicitados campos. No obstante, hasta 2018, se encontraban en revisión algunos lineamientos legales regulatorios relativos a la recolección de los hidrocarburos y a los procesos de supervisión de las actividades y disposiciones ligadas a la Comisión Nacional de Mejora Regulatoria [6].

Si bien el marco legal aplicable está definido, la instrumentación de la política pública presenta el reto de su consistencia. Una amenaza latente en el desarrollo de las actividades en los campos no convencionales surge en naciones en donde la influencia de las decisiones sobre la política energética influye sobre el actuar de la industria, como ha acontecido en el país, lo cual conlleva a contemplar costos adicionales por la incertidumbre y la burocracia [7].

La explotación de los campos de gas shale. La decisión de realizar las operaciones involucra un conjunto de aspectos que detonan retos de distinta magnitud, los cuales deben ser evaluados para promover una adecuada política pública.

La continua evolución tecnológica en fracturación hidráulica y en el alcance y precisión de la perforación horizontal y multilateral en campos no convencionales ha sido una constante, que ha contribuido a abatir los costos de extracción y a su eficaz explotación. El éxito de su extracción ha sido particularmente relevante en Estados Unidos en donde además de participar empresas pequeñas, se ha logrado realizar las operaciones de manera masiva, pues no existen dificultades para explotar pozos contiguos y se aprovechan las capacidades disponibles de una manera adecuada. No obstante, existen retos operativos distintos dependiendo de las características de la formación por explotar.

La producción de un yacimiento de Shale gas experimenta un fuerte descenso los primeros años de explotación [8], lo que demanda óptimos estudios a fin de explotarlo eficientemente y elevar el retorno de la inversión en el menor plazo posible.

La mayoría de los problemas durante la fase de las operaciones de perforación, son por lo regular consecuencias de la inestabilidad de la mecánica del pozo. La elección correcta de la terminación y disparos influirá de manera significativa en la productividad del pozo horizontal.

Un elemento básico en la explotación de los campos no convencionales son los fluidos fracturantes, que se usan para mantener las fracturas abiertas alrededor del pozo y aumentar la extracción del fluido después de los procesos de fracturamiento hidráulico. Pueden ser de base agua o aceite y debe ser de bajo coeficiente de pérdida, alta capacidad de transporte del apuntalante, bajas pérdidas de presión por fricción en las tuberías y altas en la fractura, fácil remoción después del tratamiento, compatible con los fluidos de formación y que genere un mínimo daño a la permeabilidad de la formación y la fractura. Algunos de los fluidos fracturantes son espumas, ácidos, gases y alcoholes, los cuales se combinan con el agua, pero cuando se recuperan después de su uso en el pozo, requieren tratarse para evitar desperdicios dañinos al ambiente.

Las tareas primordiales del fluido de perforación son limpiar el agujero y acarrear los recortes a la superficie, una limpieza deficiente en el pozo puede ocasionar: atrapamiento de sarta, desgaste prematuro de la barrena, bajos ritmos de

penetración, inducción de fracturas a la formación y altos torques y arrastres.

Un elemento fundamental para acceder al hidrocarburo obtenido en los campos no convencionales, es el acceso al transporte y almacenamiento que puedan soportar el volumen extraído. Por ejemplo, para llevar el nuevo gas de esquisto al mercado, debe haber un precio de referencia del pozo de un mercado regional de gas que incluya el costo de recolección y conexión a la red principal. Si aún no se ha establecido, dicho costo debe ser socializado y preferiblemente cofinanciado por una empresa de transporte de gas con el apoyo de los propietarios de la red nacional de gas [9].

En México se tiene contemplado un Programa Nacional de Infraestructura con 18 proyectos para expandir la longitud de red de transporte de Gas Natural, que avista las regiones donde existe potencial de no convencionales en el país, lo que podría facilitar las operaciones.

Una vez concluida la extracción, las empresas deben sellar los pozos para que no se produzcan fugas de gases, sin embargo, existen evidencias de que pueden continuar emitiéndolos en caso de no realizar adecuadamente la operación.

Aspectos Ambientales. Se han identificado diversos impactos asociados al desarrollo de las actividades en los campos de lutitas que originan degradación ambiental, contaminación, agotamiento de recursos, que de manera general se pueden clasificar como: Los asociados a la contaminación de los mantos friáticos y al manejo del agua de desecho; las emisiones de metano fugitivo y de gases efecto invernadero, y el incremento en la actividad sísmica [10]. No obstante, también se han considerado otros eventos relativos a las modificaciones paisajistas, cambios en el uso del suelo y aspectos sociopolíticos.

Las operaciones de explotación de campos de gas shale demandan grandes volúmenes de agua, pues pueden llegar a utilizarse hasta 3.8 millones de litros en los primeros 30 días de fracturación, las cuales contienen sales, sustancias orgánicas y arenas cuando adquieren la modalidad de residuales [11]. En algunos sitios donde no hay ríos, lagunas o mares, se optará por recurrir al uso del agua subterránea, agudizando el estrés hídrico.

En algunos casos se enfrenta el problema de que potenciales fugas en el proceso de perforación originan contaminación de los mantos friáticos, que pueden tener como destino el consumo humano. Algunas alternativas ante esos problemas han sido: el reuso de los fluidos de fracturamiento para lo cual se usan fosas para o tanques para su tratamiento, lo que permite disminuir la demanda de agua dulce y que disminuya la eliminación de aguas residuales; para proteger el suministro de agua subterránea, se instalan dispositivos de prevención de reflujo; se utiliza el flujo de agua en un solo sentido para evitar que contamine el al agua subterránea. Existen casos documentados de contaminación de fuentes de agua relacionadas con el uso de la fracturación hidráulica en virtud de que se pueden usar hasta 750 tipos diferentes de productos químicos.

El retiro de agua fresca empleada en las operaciones de los pozos decrece en la medida en que existe mayor actividad de explotación. Es relevante identificar las calidades de impurezas en los líquidos recuperados después de su inyección, pues junto con la calidad del agua disponible son elementos críticos en la estrategia del manejo de ese preciado líquido [12].

La solución al problema del uso del agua implica la óptima administración del agua fresca utilizada, los flujos residuales inyectados en el pozo, entre los que se contiene el agua residual y su potencial tratamiento para reuso, reciclamiento o descarga [13].

Para propiciar una adecuada administración de los recursos hídricos, se han propuesto: La publicación de un plan regional de uso y disponibilidad de agua en zonas prospectivas de explotación de hidrocarburos no convencionales; el propiciar que las empresas productoras sometan a evaluación de las autoridades un plan de manejo del agua y un monitoreo de su calidad cuando provenga de los acuíferos y aguas superficiales en la zona de desarrollo, mismo que debería ser supervisado por un tercero independiente. Si los pozos construidos para alcanzar las citadas formaciones no están bien cementados o sus tuberías de producción no están bien conectadas la contaminación en el subsuelo y en los acuíferos profundos y someros puede ser factible [14].

En Estados Unidos de América se han obtenido concentraciones del gas metano en varios pozos de agua subterránea, en donde se realizó el fracturamiento hidráulico, lo cual indica que probablemente la migración del gas hacia la superficie y hacia los acuíferos se derivó por el proceso del fracturamiento y que éste, después repercutió en toda la columna litológica. Se estima que el efecto combinado de emisiones en el caso del gas natural contribuyó con 20% del total de emisiones de ese tipo de gases en 2012 en Estados Unidos, de los cuales en su consumo final se observó el mayor impacto [15], no obstante, en el caso de la explotación de campos no convencionales se ha estimado que las emisiones de metano son más altas que lo enfrentado en un campo convencional [16].

Derivado de las operaciones multicitadas, también se emiten partículas orgánicas volátiles, sulfuros de hidrógeno, que es peligroso para el ser humano y corrosivo. Burnham y Et. Al., concluyeron que el uso del gas de esquisto en la generación de electricidad conduce a mayores emisiones de GEI que las empleadas con el gas convencional [17]. Otro factor a considerar como afectación al medio ambiente es el constante ruido generado por el funcionamiento de la maquinaria empleada, con sus efectos consecuentes sobre el hábitat de los animales, y en ciertos casos de las personas.

Dado lo anterior, es de utilidad la creación de una línea base ambiental que involucre datos sobre uso, demanda y calidad del agua, emisiones a la atmósfera y calidad del aire; el garantizar la integridad mecánica de los pozos de producción durante su vida útil; las empresas productoras deben establecer mecanismos de comunicación con la sociedad en donde se diagnostique sobre los riesgos que conlleva la producción de agua de lutitas, entre otras medidas [18].

Los constantes viajes realizados para el suministro de materiales para la operación de los campos de lutitas originan daños a los caminos y terracerías, que se vuelve un problema para los gobiernos dado que necesitan destinar parte de sus presupuestos para su reparación y mantenimiento. En algunos casos, la iniciativa privada ha aportado recursos para tales reparaciones para mitigar los malestares sociales, como ocurre en Texas en el yacimiento Eagle Ford [19].

Se han detectado la ocurrencia de microsismos en las regiones donde se llevan a cabo las operaciones de fracking, como en los estados de Arkansas, Ohio, Oklahoma, Colorado y Texas, aunque no de manera generalizada y cuando ocurren son de magnitudes generalmente baja, que no originan grandes daños. En tanto la magnitud de los sismos sea baja y no se agudice, para lo cual se requiere instrumentar pruebas geofísicas y geológicas que modelen el comportamiento de los pozos y del campo.

La instalación de la infraestructura de producción y transporte para la explotación de los campos de gas shale afectan el paisaje, sobre todo si esta se realiza masivamente, pues cada pozo ocupa alrededor de una hectárea de terreno, lo que puede propiciar la reducción de los campos agrícolas en algunas regiones, modificaciones al paisaje e influir sobre la dinámica de comunidades vegetales, animales y de microorganismos y su medio no viviente que interactúan como una unidad funcional. Asimismo, la remoción de la vegetación silvestre implica pérdida de biodiversidad por perturbación a especies catalogadas en peligro de extinción y amenazadas [20].

Aspectos sociales. La instalación de infraestructura para la perforación de los campos no convencionales puede ser elevada en cantidad como acontece en algunas regiones de Estados Unidos, algunas de las cuales están muy pobladas, por ejemplo, en el yacimiento Marcellus, donde 15.3 millones de personas vivían a menos de una milla de un pozo perforado a partir del año 2000.

Es recomendable crear normas y directrices de salud y seguridad para los residentes que viven cerca de los sitios de los pozos, toda vez que se han evidenciado algunas enfermedades asociadas a la contaminación ambiental [21].

En el desarrollo de las operaciones, sobre todo en México, existe el reto de propiciar su transparencia, apego a la ley y su eficiencia, dados los vicios acumulados por las prácticas de corrupción e involucramiento de intereses de grupos.

Por otro lado, un reto notable para llevar a cabo las operaciones en las regiones con potencial de reservas de gas shale ha sido la violencia, lo que incluso ha implicado algunos asesinatos por ejemplo en la Cuenca de Burgos por los cárteles del narcotráfico.

El desarrollo de las operaciones en campos no convencionales requiere como principio que sea rentables, sobre todo en comparación con alternativas sustitutas. Lo anterior, porque demandan inversiones de capital elevados que pueden llegar a representar entre un 63 y 69% del costo total –vs 5.8 a 6.3% de los costos operativos-, es decir es una actividad intensiva en capital, en donde el factor tecnológico cada vez es más relevante en el abatimiento de los costos. Los costos de construcción de la infraestructura de los pozos en Eagle Ford han fluctuado entre 6.9 y 7.6 millones de dólares en perforaciones verticales de 2,400 a 3,300 metros y de 1,900 a 2,200 metros en laterales.

Aspecto Económico. Un elemento que coadyuva a elevar la rentabilidad es un régimen fiscal menos gravoso que el aplicado al de los campos de fácil acceso. Por lo anterior, el gobierno mexicano estableció que su participación no se calculara sobre el Valor Contractual de los Hidrocarburos sino como porcentaje de la Utilidad Operativa, lo cual ofrece la certeza a los inversionistas en el caso de que sean eficientes. Además, el mecanismo de ajuste se calcula de forma anual, y no mensual con la mayoría de los casos. El régimen fiscal aplicable en México es más atractivo para las empresas que en Estados Unidos en donde además de los pagos federales y estatales, existen contribuciones a las comunidades. No obstante, en este último país se permite un espaciado entre pozos más cercano que en México, lo que limita les resta rentabilidad a las compañías [22].

Adicionales estímulos se han solicitado como el que se incentive la actividad inicial bajando, por ejemplo, las regalías del primer año de producción de un pozo o incluir una fase piloto para determinar el impacto sobre los costos del desempeño del pozo.

La problemática social enfrentada demanda una estrecha cooperación entre los grupos sociales involucrados en el desarrollo de las operaciones de explotación; gobierno, sector privado, comunidad local y la comunidad científica, cuyo rol puede propiciar más transparencia en las operaciones y potenciales aportaciones técnicas. Lo anterior, coadyuvaría neutralizar las inquietudes negativas de la población sobre la salud y el medio ambiente [23].

III. DISCUSIÓN

Aunque es una actividad controvertida por los efectos ambientales y sociales que provoca, la explotación de campos de lutitas continuará siendo una alternativa de aporte de gas natural (y petróleo) a nivel global, teniendo como uno de sus actores el papel de apoyo económico a países como Estados Unidos y China, lo que contribuirá a seguir modificando el mapa geopolítico internacional, principalmente desplazando a segundo término la importancia del Medio Oriente e impulsando el del Sudeste Asiático.

La práctica del fracking ha sido utilizada en México desde 1996 y es una práctica aún usada es en al menos una cuarta parte de los pozos perforados en el país a la fecha. De un total de los 32,464 existentes han sido fracturados 7,879 pozos y casi dos terceras partes de las fracturaciones han ocurrido en el rango de los 2,000 a 3,000 metros de profundidad, aunque existen casos de 109 metros [24].

Al cierre del 2018, se habían adjudicado 26 bloques que contienen hidrocarburos en campos no convencionales, de los cuales 25 son asignaciones a Pemex y solo uno es un contrato compartido entre Pemex y un particular. No obstante, se tienen un conjunto de 183 bloques potencialmente por licitar, pese a que programadas en algunas Rondas fueron pospuestas por la Secretaría de Energía. En la Ronda 1.5, el proceso se canceló

por falta de regulación y bajos precios internacionales del petróleo y gas natural. Posteriormente en las Rondas 3.2 y 3.3, en donde se planeaba licitar 37 bloques, aconteció lo mismo, en esa ocasión la cancelación respondió a la nueva política petrolera del gobierno entrante.

El uso del fracking es imprescindible para mantener operando un conjunto de pozos, para que el volumen de hidrocarburos no decaiga. La posición gubernamental contraria al empleo de esa técnica ha sido el argumento para no licitar nuevos bloques, sin embargo, la disyuntiva es dejar o no en el subsuelo un vasto volumen de reservas de hidrocarburos, que pueden coadyuvar al desarrollo económico y fortalecer la seguridad energética.

Al igual que otras actividades existen riesgos y oportunidades en la explotación de los campos de lutitas, pero una decisión positiva de realizar las operaciones puede llevarse a cabo si cumple con un conjunto de condiciones de una manera transparente y apegada al marco legal. Entre tales acciones se debe considerar: la evaluación integral del ciclo de vida del desarrollo de las operaciones considerando los aspectos económicos, ambientales y sociales. Lo anterior, implicaría analizar los impactos directos e indirectos, tanto que están incidiendo negativamente sobre la sustentabilidad de las actividades; realizar proyectos rentables, basados en una política pública que los impulse cuando los precios de los hidrocarburos sean poco competitivos respecto a los costos de producción y robustecer el marco normativo aplicable e instrumentarlo de manera rigurosa. De manera específica, atender los retos en materia de gestión del agua, la potencialidad de ocurrencia de sismos y sus efectos, el mitigar las emisiones de gases nocivos al medio ambiente y la adecuada administración de los residuos peligrosos, evitando en lo posible daños a los ecosistemas. Todo ello, soportado por el desarrollo de una estrategia de comunicación, que impacte sobre la conveniencia pública de realizar las operaciones [25].

REFLEXIONES FINALES

El alentar la explotación de los campos de lutitas en México, le representa una alternativa para fortalecer su seguridad energética y contar con una potencial fuente de impulso de la actividad económica y de su desarrollo.

Sin embargo, ante el cúmulo de riesgos enfrentados directos e indirectos, la realización de tales actividades debe emplear las técnicas que incorporen las mejores prácticas del estado del arte, que propicien su sustentabilidad en un entorno de transparencia y rendición de cuentas para la sociedad, pero que además cumplan con el marco normativo aplicable.

[1] De la Vega A y J Ramirez, El Gas de Lutitas (Shale Gas) en México. Recursos, explotación, usos impactos, Economía UNAM vol. 12 no.34 México ene./abr. 2015

[2] Netzahualcoyotl Lázaro, Valoración del impacto ambiental, del "Fracking", ¿compromiso ético y profesional para la valuación en México?, Federación de Colegios de Valuadores, A.C. LIII Congreso Nacional de Valuación, Tampico Tamaulipas, abril de 2017

[3] Gracceva F, Zeniewski P (2013) Exploring the uncertainty around potential shale gas development— Aglobal energy system analysis based on TIAM (TIMES Integrated Assessment Model). Energy 57:443–457.

[4] Center for Community and Business Research. (2017). Business Opportunities and the New NormalSCOPE. San Antonio Texas : University of Texas at San Antonio's, Institute for Economic Development

[5] EIA, Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources., U.S. Energy Information Administrion, September 2015.

[6] Mark J. Kaiser, Haynesville shale play economic analysis, Journal of Petroleum Science and Engineering 82-83 (2012) 75–89

[7] Ruud Weijermars. Economic appraisal of shale gas plays in Continental Europe. Applied Energy 106 (2013) 100–115

[8] CNH, El sector del gas natural: Algunas propuestas para el desarrollo de la industria nacional, México 2018

[9] Sakmar S, The Global shale gas initiative: Will the United States be the model for shale gas development around the world? Houston J Int Law 33(2, 2011,369–416.

[10] Johnson C, Boersma T. Energy (in) security in Poland the case of shale gas. Energy Policy 2013; 53:389–99.

[11] Hu D,XuS. Opportunity, challenges and policy choices for China on the development of shale gas. Energy Policy 2013; 60: 21–6.

[12] Calderóna A y Et. Al., Disclosing water-energy-economics nexus in shale gas development, Applied Energy 225 (2018) 710–731

[13] Guerra OJ, Reklaitis GV. Advances and challenges in water management within energy systems. Renew Sustain Energy Rev 2017. http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.071.

[14] Tejeda, G. El Agua Subterránea y Gas Shale. Sesión Poster, VI Encuentro Ambiental y del Patrimonio Cultural. CFE Subdirección de Construcción, GEIC, Cd México, 2006.

[15] ASEA, Comentarios Centro Mario Molina a yacimientos no convencionales, marzo del 2013 disponible en https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/200268/Analisis_Centro_Mario_Molina_No_Convencionales_15022017.pdf

[16] EIA, U.S. Energy-Related Carbon Dioxide Emissions, 2012, Washington DC, 2013.

[17] Howarth R, Santoro R, Ingraffea A. Methane and the greenhouse-gas footprint of natural gas from shale formations. Climatic Change 2011; 106 :679–90.

[18] Burnham A, Han J, Clark CE, Wang M, Dunn JB, Palou-Rivera I. Life-cycle greenhouse gas emissions of shale gas, natural gas, coal, and petroleum. Environ Sci Technol 2012;46:619–27. http://dx.doi.org/10.1021/es201942m.

[19] Thomas Tunstall, Economics of Unconventional Shale Gas Development, Natural Resource Management and Policy 45, DOI 10.1007/978-3-319-11499-6_6.

[20] Tenenbaum, D. Drilling in the dark: Biological impacts of fracking still largely unknown. News. University, of Wisconsin- Madison. Recuperado de http://news.wisc.edu/drilling-inthe-dark-biological-impacts-of-fracking-still-largely-unknown/ el 1/01/2019.

[21] Wilder, F. UPDATED: Air Pollution from Fracking in Eagle Ford Shale Threatens Health, Report Claims. The Texas Observer, USA, 2013.

[22] Ruud Weijermars, Nadav Sorek, Deepthi Sen, Walter B. Ayers, Eagle Ford Shale play economics: U.S. versus Mexico, Journal of Natural Gas Science and Engineering 38 (2017) 345-372.

[23] Guerra OJ, y Et. Al.. An optimization framework for the integration of water management and shale gas supply chain design. Comput Chem Eng 2016;92:230–55. http://dx.doi.org/10.1016/j.

[24] Cartocrítica, en http://cartocritica.org.mx/2019/actualidad-de-la-fracturacion-hidraulica-en-mexico/ consultado el 21/06/2019.

[25] Jasmin Cooper, Laurence Stamford, and Adisa Azapagic, Shale Gas: A Review of the Economic, Environmental, and Social Sustainability, Energy Technol. 2016, 4, 772 – 792.

Dispositivo de distribución de aire caliente para un secador por aspersión de escala-piloto

Arturo Pallares–García [a*], José Luís Contreras–Larios [a], Naomi González–Hernández [a], Jennipher Pérez–Cabrera [a], Griselda Bermudez–Fonseca [a].
[a] Universidad Autónoma Metropolitana–Azcapotzalco, CBI. Av. San Pablo 180, Col. Reynosa, 02200 CDMX, México.
[*]rotuar20@hotmail.com

Israel Pala–Rosas [b].
[b] Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Av. Instituto Politécnico Nacional s/n, Col. San Pedro Zacatenco, C.P. 07738, CDMX, México.

***Resumen*— Un dispersor de gas es un complemento necesario para cualquier secador por aspersión, ya que permite una adecuada distribución del gas de secado dentro de la cámara de secado y un secado más uniforme sobre el líquido atomizado. Por esto, en este trabajo se diseñó y construyó un dispersor de aire caliente para un secador por aspersión de escala–piloto. El dispersor consta de un conducto circular de entrada de aire con forma de tipo voluta, que hace girar el flujo de aire a lo largo del conducto. Para direccionar el flujo de aire dentro y a la salida del dispersor se colocaron dos conjuntos de alabes–guía. El primer conjunto de alabes distribuidos dentro y a lo largo del dispersor, distribuyen el flujo de aire de entrada del conducto, hacia el segundo conjunto de alabes–guía situados en una área de salida circular del dispersor. Los segundos alabes–guía propician un flujo con dirección mayormente angular y de manera uniforme entorno al dispositivo de atomización y dentro de la cámara de secado. La forma del dispersor y la geometría de los conjuntos de alabes–guía generan una distribución cuasi-uniforme del aire, haciéndolo adecuado para implementarse en un secador por aspersión.**

Palabras clave—Secado por aspersión; dispersor de gas; alabes-guias.

I. INTRODUCCIÓN

Los dispersores de gas son útiles para sistemas de reacción en torres de aspersión, cámaras de absorción reactiva de CO_2, el proceso de secado por aspersión, secadores de lecho fluidizados y otros procesos donde implique la transformación de un líquido a una forma particulada, que requiera una distribución uniforme de un gas caliente [1-5]. El término "gas" implica ya sea aire o un gas en particular (por ejemplo N_2, O_2, etc.), que su uso depende del requerimiento del proceso. Particularmente, en el proceso de secado por aspersión (Figura 1) se debe incluir un dispersor de gas, con la finalidad de tener un contacto efectivo entre el gas de secado caliente y el líquido atomizado [6,7]. El diseño del dispersor de gas tiene un impacto significativo en el desempeño de la transferencia de calor y masa, con o sin reacciones químicas, porque afecta el grado de mezclado entre el gas y la aspersión de gotas, y controla la trayectoria de las gotas–partículas durante el secado. Los dispersores de gas direccionan el gas por medio de su estructura y de placas perforadas o alabes–guía colocados dentro del dispersor, para lograr un patrón de flujo simétrico dentro de la cámara de secado y alrededor del dispositivo de atomización. Por esto, entender como la geometría del dispersor afecta la distribución de flujo, puede sugerir un diseño más probable para producir los resultados y las características del producto deseables.

Normalmente, los dispersores de gas son colocados en el techo de la cámara de secado, y dentro de estos, se coloca el dispositivo de atomización. También existen dispersores a contracorriente de alabes inclinados dentro de la cámara de secado, que crean remolinos debajo del atomizador, especialmente para los atomizadores rotatorios [6]. El dispersor de gas se puede utilizar con atomizadores rotatorios o boquillas de aspersión. Cuando se usa un atomizador de disco rotatorio, se prefiere que el dispersor proporcione un flujo de gas anular concéntrico sobre el disco de atomización y también un flujo de gas en la dirección horizontal. En aplicaciones que usan boquillas de aspersión, se prefiere que el dispersor proporcione un flujo de gas concéntrico mayormente en la dirección axial, que envuelva la aspersión en forma de cono emergida por la boquilla. Dependiendo del tipo de atomizador empleado en un secador por aspersión, será necesario establecer la correcta inclinación de los alabes–guía en el dispersor.

Resulta difícil que los dispersores de gas utilizados en los secadores por aspersión generen un patrón de flujo simétrico y uniforme. Este inconveniente se debe al diseño y la correcta construcción de dispersor. Consecuentemente, si el gas de secado no se distribuye y expulsa uniformemente por el dispersor, tendrá lugar una distribución no–uniforme del gas de secado tanto alrededor del líquido atomizado y a lo largo de la cámara de secado. En consecuencia, se desempeñara un pobre mezclado entre el gas y la aspersión de gotas, resultará la indeseada formación de depósitos de material sobre las paredes de la cámara de secado, la producción de un producto con mayor contenido de humedad residual, una distribución de tamaño de partícula indeseada y un proceso con menor eficiencia térmica. Por esto, se requiere del diseño de dispersores de gas más eficientes, lo que significa que un dispersor del mismo tamaño puede desempeñar un mejor trabajo que otro mal diseñado o más antiguo [2].

Por otra parte, el gas o el aire de secado para los secadores por aspersión se calientan a través de un sistema de calentamiento, mientras ingresa al dispersor de gas. El gas caliente proveniente del equipo de calentamiento, se transporta dentro de la cámara de secado por succión o soplado a través

de los conductos del dispersor. Convencionalmente se emplean calentadores directos e indirectos para suministrar el gas caliente. Los calentadores directos (quemadores de gas o petróleo) son aquellos donde el aire y los productos de combustión, es el gas de secado caliente. Mientras que los calentadores indirectos, calientan indirectamente el gas mediante vapor, quemadores de gas, combustibles de petróleo, fluidos de transferencia de calor o calentamiento eléctrico [6,8]. La selección del tipo de calentamiento depende de las propiedades del producto, la disponibilidad, la conveniencia y costo de la energía requerida para calentar el gas. Dependiendo del tipo de calentamiento, los dispersores de gas se construyen de acero inoxidable para soportar temperaturas de hasta 600 ºC, pero si se requieren temperaturas del gas mayores a 1000 ºC, entonces tanto el sistema de calentamiento y el distribuidor de gas se recubren de materiales refractarios [7].

Para mejorar la distribución de gas caliente mediante un dispersor de aire, se ha realizado diferentes trabajos, a modo de ejemplo, la patente [1] describe un dispersor para la distribución de gas para un secador por aspersión. El dispersor tiene colocados dos conjuntos de alabes, para generar un flujo de gas más uniforme dirigido hacia debajo de la cámara de aspersión. También la patente [2] describe un eficiente distribuidor de gas con un conducto de suministro en forma de espiral y un conjunto de alabes de guía de flujo, que generan un constante flujo de gas a través de un conducto con guía cónico. Mientras la patente [5] describe un secador por aspersión que utiliza un calentador de aire, que suministra el aire caliente por medio de un ventilador y a través de un conducto de un dispersor de gas situados encima de la cámara de secado. El objetivo del calentador y el dispersor de aire es garantizar un calentamiento continuo y un flujo uniforme del aire que se introduce dentro de la cámara de secado.

Por otra parte, la patente [7] describe un proceso para suministrar aire caliente mediante un sistema de calentamiento, alrededor del dispositivo de atomización dentro de la cámara de secado. En cambio, en la patente [3] implementaron una zona de fuego directo anular proveniente de un quemador de gas, donde los gases de combustión calientes se introducen en la parte superior en la cámara de secado y directamente alrededor de la boquilla de aspersión. Similarmente, un proceso se describe en la patente [4] donde implementaron un quemador de gas que proporciona preliminarmente aire caliente y gases de combustión alrededor de la boquilla de aspersión, y para un secado más completo, también suministran un agente de secado secundario alrededor de la boquilla de aspersión.

Por lo tanto, el propósito de este trabajo es diseñar y construir un dispersor de gas–aire caliente que pueda operar en un intervalo de temperaturas de 90 a 650 ºC, para un secador por aspersión de escala piloto, que genere un flujo de aire anular concéntrico, descendente, simétrico y uniforme tanto alrededor del dispositivo de atomización (la zona de aspersión de gotas) y a lo largo de la cámara de secado. Otros propósitos adicionales del diseño del dispersor, es que los dispositivos de atomización puedan adaptarse en la parte central del dispersor, pueda utilizarse para el secado de materiales sensibles y no–sensibles a la temperatura, y para el tratamiento de contaminantes gaseosos o efluentes de desechos industriales.

II. METODOLOGÍA

A. Sistema de calentamiento del aire

Un quemador de gas L.P. de la marca RIELLO 40® se instaló junto con una cámara de combustión e interconectando el dispersor de gas–aire en la parte superior de la cámara de secado, permitiendo así, el suministro directo de aire y los gases de combustión calientes dentro del dispersor mediante un tramo de tubería de 3” de acero inoxidable.

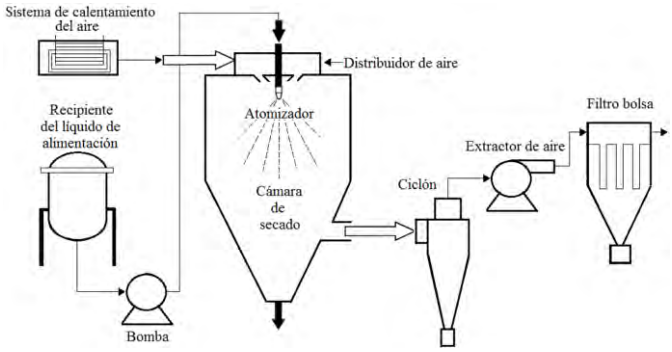


Figura 1. Esquema un proceso típico de secado por aspersión.

B. Diseño del dispersor de gas–aire

Las características geométricas del dispersor de gas construido se ilustran en mayor detalle con referencia a los esquemas de la Figuras 3 a, b. El dispersor comprende un conducto de guía anular tipo voluta (1) que recibe el aire y los gases de combustión calientes, proveniente del quemador de gas L. P. Dos conjuntos de alabes–guía para dirigir el flujo de aire en una dirección intencionalmente rotacional. El primer conjunto de alabes–guías internos (2) direcciona el flujo de gas del conducto hacia el segundo conjunto de deflectores (3) localizados en la parte circular de expulsión del gas del dispersor (4), donde se recibe la carga de flujo de gas de los primeros alabes, para ponerlo en contacto de forma concéntrica, simétrica y descendente alrededor del dispositivo de atomización y dentro de la cámara de secado. La parte central del distribuidor se adecuo para adaptarle el dispositivo de atomización.

El primer conjunto de alabes–guía planos internos comprende 24 piezas, espaciados cada uno por 3.3 cm en forma curveada, colocados en un ángulo de inclinación de 45° a la vertical, en toda la circunferencia dentro del conducto de guía anular del dispersor. Las dimensiones de cada alabe–guía es de 5 cm de base inferior, 3 cm de base superior y 10 cm de altura. Las dimensiones de cada uno de los alabes–guía del segundo conjunto, es de 3 cm de ancho y 6 cm de largo, colocados en un ángulo de inclinación de 30° a la horizontal.

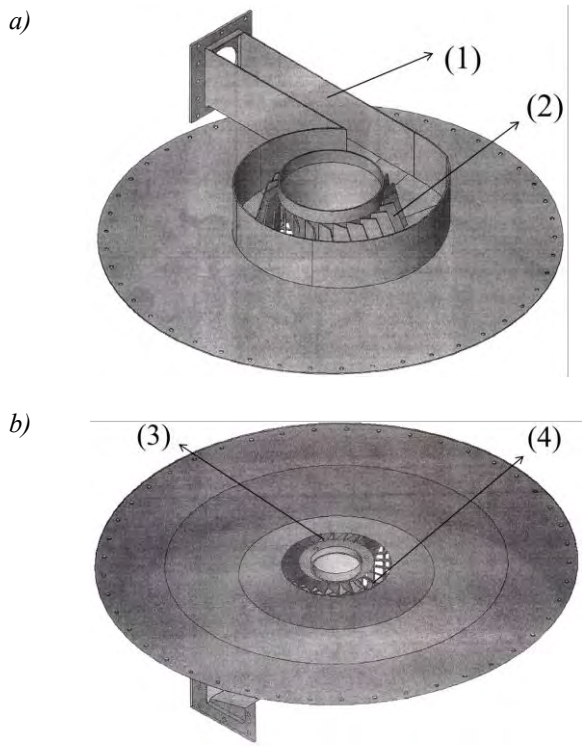


Figura 3. Esquemas de diseño del dispersor gas-aire mostrando sus partes que lo componen, a) Esquema de la vista superior, b) Esquema de la vista inferior del dispersor.

C. Medición de las velocidades de flujo en el conducto del distribuidor

Para medir las velocidades de flujo a lo largo del conducto del dispersor de aire y en cada una de las posiciones del flujo de salida, se hizo pasar un flujo constante de aire proveniente de un soplador de aire. Las velocidades en cada posición se midieron mediante un anemómetro digital (marca: UNI-T, modelo UT363).

D. Acoplamiento del dispersor construido al secador por aspersión

El dispersor de gas–aire se implementó con éxito sobre la tapa el secador por aspersión de escala piloto (Figura 6 y 7). Las características generales y de operación del dispersor se enlistan en la Tabla 1. En pruebas preliminares en el secado por aspersión de un material cerámico, se observó un buen mezclado entre el flujo de gas caliente proveniente del dispersor y la aspersión de las micro–gotas, y un mayor tiempo de residencia del gas dentro de la cámara de secado.

Tabla 1. Generalidades del dispersor de gas–aire construido.

Temperatura de operación:	20 a 650 º C
Espesor de la placa de metal:	2 mm
Forma del dispersor:	Tipo voluta
No. de alabes internos:	24 con inclinación de 45º en la dirección de flujo.
No. de alabes externos:	24 con inclinación de 30º en la dirección de flujo.
Material de construcción:	Acero inoxidable.
Tipos de flujo:	Mayormente rotacional.
Velocidad del gas de entrada al dispersor:	V_0=18.5 m/s
Flujo másico de aire atmosférico:	6.4 m^3/min

III. RESULTADOS

La Tabla 2 muestra el perfil de velocidades del aire a lo largo del conducto a diferentes puntos ordenados aleatoriamente del dispersor (Figura 4). Las velocidades en cada punto dentro del conducto, adoptan un valor de velocidad similar. A medida que disminuye el área transversal del conducto, disminuye la uniformidad en el perfil de la velocidad de paso del aire en los puntos P_2, P_3, P_4, P_5. Por otra parte, en el punto P_1 la velocidad aumenta, esto debido a la suma de flujo del aire residual que gira en el dispersor que no es expulsado y el flujo de aire nuevo de entrada, incrementando de carga de flujo de aire en esta zona.

Tabla 2. Perfil de velocidad del aire a lo largo del conducto del dispersor a diferentes puntos aleatorios.

Posición	Velocidad (m/s)
P_0	18.5
P_1	14.8
P_2	11.4
P_3	12.4
P_4	12.8
P_5	13.5
P_6	14.1
P_7	14.3
P_8	14.5

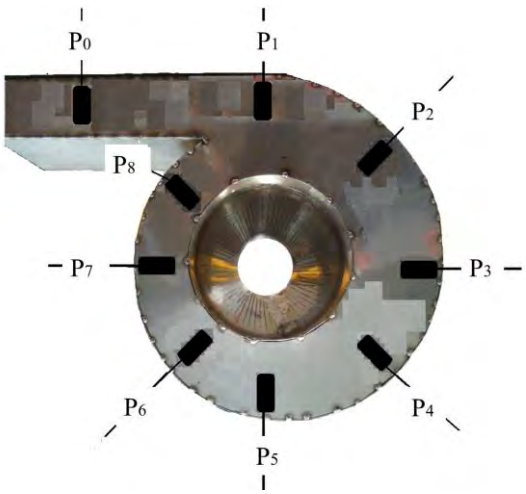


Figura 4. Velocidades del flujo de giro en diferentes posiciones del dispersor de aire.

Por otro lado, la Figura 5 muestra las mediciones de velocidad del aire de salida del dispersor en tres direcciones, velocidad axial, radial y rotacional. Las mediciones se realizaron en diferentes zonas aleatorias cerca de los segundos alabes–guía. De acuerdo a los resultados de estas mediciones, se puede observar que en los puntos P_4, P_5, P_6, P_7, las velocidades de aire de expulsión incrementan en las tres direcciones, lo que resulta en una menor uniformidad del flujo de expulsión. Mientras los puntos P_1, P_2, P_3, P_8, las velocidades tienen valores muy similares, resultando en una buena distribución del flujo de salida en estas zonas del dispersor.

Como comentario, se notó que al disminuir el grado de inclinación de los alabes–guía externos del distribuidor, la caída de presión aumentaba y también disminuye los perfiles de velocidad del aire de salida. Por lo tanto, al aumentar el grado de inclinación (mayor apertura) se permite un mayor libre flujo de aire.

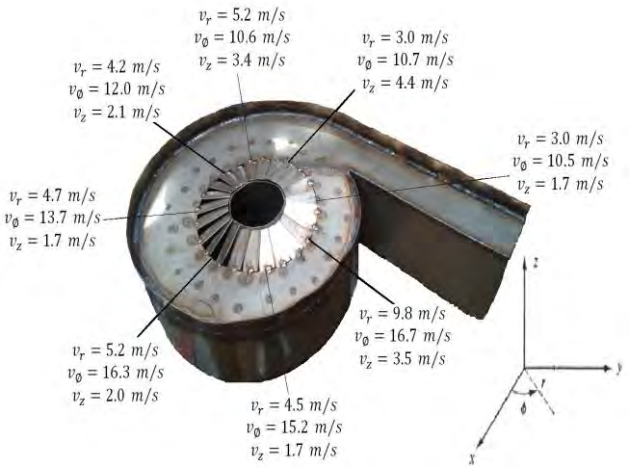


Figura 5. Velocidades de flujo en la dirección "r, radial", "ϕ, angular" y "z, axial" del aire de salida del dispersor en diferentes posiciones.

Ciertamente se observa que el uso de alabes–guía dentro y fuera del dispersor, afecta considerablemente el patrón de flujo de aire y la uniformidad de la distribución del gas–aire en la zona de atomización. Un parámetro que no se midió en el distribuidor fue la caída de presión. Este parámetro es importante, ya que disminuye la velocidad del aire, incrementa los consumos de energía, los costos de operación del soplador de aire y el quemador de gas. Sin embargo, la caída de presión en el dispersor se puede minimizar con la selección adecuada del grado de inclinación de los alabes–guía internos y externos del dispersor.

Figura 6. Colocación del dispersor de gas sobre la tapa el secador por aspersión de escala-piloto

Figura 7. Acoplamiento del quemador de gas L.P. a la cámara de combustión y el dispersor de gas–aire.

IV. CONCLUSIONES

Con este diseño de dispersor de gas–aire se logró una distribución de flujo de aire cuasi–uniforme, de acuerdo a las velocidades del flujo de aire medidas en las diferentes posiciones del dispersor. El flujo de aire anular no–uniforme que sale del dispersor, posiblemente puede deberse a la incorrecta geometría y/o construcción del dispersor, otras de las causas de este inconveniente, tiene que ver con la separación, la geometría y el ángulo de inclinación de los alabes–guía empleados.

Este dispersor es adecuado para implementarse en un secador por aspersión de escala piloto, para el secado de productos de las industrias alimenticia, farmacéutica o

industrial, de ya sea de materiales sensibles y no-sensibles a la temperatura. También puede ser útil para sistemas de reacción en torres de aspersión y para procesar efluentes residuales o contaminantes en forma gaseosa (por ejemplo de SO_2, NO_x, CO y CO_2) o líquida (HCl), que el material que resulta, se recolecta en un producto en forma de polvo de mayor valor agregado o se elimina como un efluente de desecho industrial. Por las características y la colocación de este dispersor en la tapa del secador por aspersión, se puede usar tanto en configuración en paralelo o en contracorriente entre el gas caliente y la aspersión del líquido.

Una futura mejora del dispersor puede ser la variación de los siguientes importantes parámetros de diseño: *i)* mejorar el diseño del dispersor tipo voluta; *ii)* cambiar el tamaño, la inclinación y el número de los alabes–guía, tanto los internos y/o externos. Un estudio con la herramienta de dinámica de fluidos computacionales (CFD), puede ser de gran ayuda para visualizar los patrones de flujo de aire generados por este dispersor, con diferentes geometrías del dispersor y la variación de los parámetros antes mencionados.

REFERENCIAS

[1] Okada, K. and Kato F., “Apparatus for spray drying milk or the like”, Patent U.S. 3621902, 23-11-1971.

[2] Larsson H. F., Schwartzbach C., “Gas distribution device for the supply of a processing gas to an atomizing chamber”, Patent U.S. 4227896, 14-10-1980.

[3] Hartlapp, G., Klee, H., Koch, J., “Spray drying of liquids to form particulate solids”, U.S. 3499476, 10-03-1970.

[4] Petzold, K., Mucke, E., Heyde, J., Prade, A., Uhlmann, S., “Improvements in or relating to Spray Drying”, GB1191032, 06-05-1970.

[5] Becker, J. and Beresford T. H., “Spray dryer”, Patent U.S. 4187617, 12-02-1980.

[6] Masters, K., "Spray Drying Handbook", 5ª Edición, Nueva York, 1991.

[7] Bro, K., Hansen, O., Schwartzbach, C., “Gas distributor and heater for spray drying”, Patent U.S. 5227018, Jul 13, 1993.

[8] Anandharamakrishnan and Ishwarya S P., “Spray Drying Techniques for Food Ingredient Encapsulation”, 1st Edition. John Wiley & Sons, 2015.

Energía solar como fuente de desinfección del agua para consumo humano a nivel domiciliario a través de una tecnología social

I.O. Matus Enríquez* [a] S. Navarro Mendoza [b] R. Alavéz Ramírez [c]
INTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
CIIDIR UNIDAD OAXACA
[a]Recursos Hídricos [b] Recursos Hídricos [c] Arquitectura bioclimática
Calle hornos 1003, Santa Cruz Xoxocotlán, Oaxaca de Juárez, Oaxaca, 71230, México.
*omatusen@gmail.com

Resumen

Magdalena Teitipac, es una comunidad de muy alta marginación situada a 40 minutos de la ciudad de Oaxaca donde el agua potable es uno de sus principales problemas puesto que 20% de la población no tiene acceso al sistema municipal de abastecimiento, dicho porcentaje utiliza aguas superficiales ubicándolos en una situación que vulnera su salud al ser consumida de manera directa. Como parte de la solución al problema, se propuso mejorar la calidad del agua para consumo humano a nivel domiciliario mediante la implementación de una tecnología social denominada colector solar desinfectante COSODE hecho con materiales reusables y de bajo costo. El trabajo se dividió en tres etapas principales: diagnostico socioambiental de las fuentes de abastecimiento de agua, creación del colector solar prueba piloto y elaboración de un taller participativo para la replicación de la tecnología social. Como resultados obtenidos se redujo el método SODIS convencional (6 horas exposición al sol) a una exposición de 2.5 horas y se eliminaron los 15 NMP/100 ml de coliformes totales contenidos en el agua antes de su desinfección solar. La implementación de un taller participativo en la creación de un COSODE empodera a la población ante la gestión y mejoramiento de la calidad del agua por ser este un recurso vital, pero sobre todo social, así como también incrementa su esperanza de vida al proveerlos de agua segura que disminuya el riesgo de contraer enfermedades hídricas.

Palabras clave: Agua potable, tecnología social, desinfección solar, taller participativo.

I. INTRODUCCIÓN -EL AGUA UN RECURSO SOCIAL VITAL

El Agua es un elemento fundamental para el sostenimiento y la reproducción de la vida en el planeta tierra [1], de las tres cuartas partes de agua en el mundo el 2.5% es agua dulce y solo un 1% está disponible al alcance de los seres humanos [2]. La distribución geográfica del recurso no se encuentra de manera equitativa sobre la faz de la tierra creando de manera natural desigualdad entre países y poblaciones. Como parte de la economía Neoliberal-Capitalista actual, se ha lucrado con el agua, infringiendo en el derecho humano que se tiene a esta; la mercantilización y privatización de los servicios de abastecimiento al igual que los de mejoramiento de la calidad del agua repercuten directamente en países en vías de desarrollo dejando a comunidades rurales sin posibilidades de costear las tecnologías para su potabilización [1].

Como consecuencia de esta situación, la falta de agua segura y la higiene inadecuada del recurso contribuyen a más de un millón de muertes por año a nivel mundial [3]. El saneamiento del agua desafortunadamente va ligado a la economía de las poblaciones, donde los más vulnerables según el informe de las Naciones Unidas (2003) son países en vías de desarrollo y comunidades, en las cuales potabilizar el agua se ha vuelto un lujo y no beberla significa la muerte. Estas tecnologías convencionales de potabilización son costosas y han vuelto de la cloración su única desinfección ante las enfermedades hídricas y las gastrointestinales [4].

Las enfermedades hídricas, son causadas por organismos microbiológicos o sustancias químicas que ingresan al cuerpo como un componente del agua ingerida [5]. Tales como: el cólera, fiebre tifoidea, shigella, salmonella, giardasis, amebiasis, poliomielitis, meningitis y hepatitis A y E, helmintiasis.

Actualmente Magdalena Teitipac, Oaxaca es una comunidad de muy alta marginación [6] que forma parte de las poblaciones vulnerables al agua insegura. Sus principales problemáticas en cuanto al recurso son: la escases en épocas de estiaje y la falta de agua potable en el 20% de la comunidad (Francisco Domínguez, Comunicación personal, 2 de mayo del 2018). Cuentan con una red de distribución de agua potable (Comunicación personal del C. Fausto Lorenzo Santiago presidente municipal, 18 de abril, 2018) con una cobertura del 80%, utilizando cloro en polvo para el mejoramiento de la calidad del agua.

La insuficiencia en infraestructura en el sector hidráulico y las condiciones topográficas dificultan llevar a los hogares el vital líquido; para ellos su fuente principal de abastecimiento

son los pozos noria de agua existentes en la comunidad y para poder beberla la hierven o añaden gotas de cloro.

II. EL METODO SODIS Y EL COSODE (COLECTOR SOLAR DESINFECTANTE) UNA TECNOLOGÍA SOCIAL DE DESINFECCIÓN DE AGUA PARA CONSUMO HUMANO

SODIS MEJORADO

Ante la situación de inminente desigualdad social al acceso del vital líquido, se empleó en la comunidad una alternativa de desinfección para la población que no tiene acceso al agua potable mediante la utilización de una tecnología social denominada por el facilitador COSODE (Colector solar desinfectante) que eficientiza el método SODIS (Solar disinfection en inglés) al disminuir el tiempo de exposición al sol, permitiendo además que la comunidad como usuaria replique y emplee una tecnología de desinfección de agua incluyente que garantiza la eliminación de microorganismos patógenos.

Oaxaca con importancia en la irradiación solar, tiene una variabilidad de 4.7 y 5.8 Kwh/m^2-dia haciendo factible la región para la operación de sistemas fototérmicos, fotovoltaicos [7], y el método SODIS mejorado.

Con la implementación del COSODE se evita la probabilidad de contraer enfermedades hídricas y gastrointestinales por consumir agua insegura en el 20% de la comunidad de Magdalena Teitipac, Tlacolula Oaxaca.

A. Desinfección solar del agua

La Desinfección Solar del Agua fue presentada por primera vez por Aftim Acra, en un folleto publicado por UNICEF en 1984. Con el fin de verificar la viabilidad de esta alternativa para inactivar bacterias y virus un equipo de investigación de EAWAG/SANDEC inició experimentos de laboratorio revelando que la acción conjunta entre la radiación UV-A y la temperatura del agua son elementos clave en la inactivación de microorganismos patógenos presentes en el agua; a este método de desinfección se le denominó SODIS (Solar Disinfection) [8].

El método SODIS consiste en introducir en una botella PET (Tereftalato de polietileno agua cuya calidad es conocida previamente). Las botellas con agua a ¾ partes se exponen sobre una superficie reflectante a 6 horas efectivas de sol, de esta manera actúan dos componentes del espectro solar; la radiación infrarroja y la radiación ultravioleta, incidiendo ambas en la molécula del patógeno causando su inactivación (proceso fotolítico).

El grosor y transparencia del PET no sólo permiten el paso de la radiación UV-A, sino que soportan altas temperaturas a diferencia de otros plásticos. En conjunto es viable la desinfección del agua. Este tipo de botellas contiene aditivos como estabilizadores UV protegiendo el recipiente y previendo la oxidación de su contenido [9].

La utilización de botellas de vidro convencionales contenedoras de jugo o refrescos no son viables para este método pues tiene grosores de 2 mm y no permite el paso de la radiación UV-A; vital en el proceso de desinfección. Determinados vidrios como pyrex, corex, cuarzo y vycor transmiten cantidades de UV-A significativas pero su costo es elevado y peligroso para manipulación de niños pequeños [9].

B. Tecnología social

El modelo económico actual lleva a la aplicación de nuevas tecnologías estándares en sociedades muy diversas, además atienden necesidades de manera superficial sin estar al servicio de una vida digna para todos. Las tecnologías deberían estar al alcance de la población sin pensar en una clase social u económica, tales como aquellas que faciliten el acceso universal a los servicios básicos de agua y el saneamiento de ésta [10].

Existe cierta relación al hablar de tecnología en sistemas modernos, costosos, automáticos y que no generan trabajo alguno para todo aquel que lo utilice, por ello la tecnología debería ser considerada también, como la implementación de artefactos que faciliten y garanticen las necesidades primordiales de todos los seres humanos, incluidos aquellos que no la puedan costear.

Según Dagnino [11] una tecnología social debería ser una adaptación a pequeña escala, liberadora de potencial físico-financiero, de la creatividad del productor directo, no discriminatoria y capaz de viabilizar económicamente los emprendimientos autogestionarios.

El desarrollo de “tecnologías sociales” entendidas como tecnologías orientadas a la resolución de problemas sociales y/o ambientales, que atienda a los requisitos de simplicidad, bajo costo, fácil aplicabilidad, replicabilida e impacto social comprobado, revisten una importancia estratégica clave para el futuro de muchas comunidades de países en vías de desarrollo.

El Colector solar desinfectante, se muestra como una tecnología social a bajo costo (usa materiales reusables) y de fácil replicabilidad para las comunidades carentes de la red de abastecimiento de agua potable. Mediante el uso del concentrador solar se reduce el tiempo estimado del método SODIS (6 horas efectivas de sol) a 2.5 horas efectivas de sol. Éste además tiene capacidad de dimensionamiento para adaptarse a las necesidades de los ocupantes, una mayor concentración de radiación infrarroja y UV-A en una sola línea de puntos en donde se ponen las botellas contenedoras del agua a desinfectar.

III. METODOLOGÍA DE EJECUCIÓN

La perspectiva metodológica que se adoptó, integra aspectos tanto cualitativos como cuantitativos y para su implementación fue necesario seguir las siguientes etapas:

I) Diagnostico socioambiental de las fuentes de abastecimiento de la comunidad.

II) Diseño y construcción del colector solar con materiales de reúso y de bajo coste.

II) Elaboración del taller participativo para la replicación del colector solar desinfectante.

A. Diagnostico socioambiental

Para lograr la etapa de Diagnostico se utilizó el método de investigación acción participativa [12] la cual permitió establecer un vínculo de confianza entre algunos integrantes de la comunidad; principalmente integrantes del comité de agua potable, el presidente municipal y el facilitador. Gracias a dicho lazo participativo se logró la identificación de fuentes principales de abastecimiento de agua en la comunidad referidas tanto por el comité a cargo de las gestiones del agua potable como por el porcentaje representativo de la población que no cuenta con el sistema de abastecimiento. También se realizó una entrevista grupal semiestructurada [13] al comité de agua potable para conocer los puntos de abastecimiento y las acciones que desarrollan para el manejo del agua potable.

Ya identificadas las fuentes proveedoras, se realizó la gestión gratuita de los análisis de calidad del agua ante el laboratorio estatal de aguas de la Secretaria de Salud del Estado de Oaxaca, para posteriormente muestrearlas en acompañamiento conjunto con el comité de agua potable.

En cada una de las fuentes de agua, se midieron parámetros in situ, y se tomaron muestras para análisis bacteriológicos y fisicoquímicos en laboratorio considerando la NOM 127 de la Secretaria de Salud. La ubicación de las fuentes se hizo con un GPS Garmin. Se midieron parámetros fisicoquímicos con un medidor de pH/C.E/SDT/ºC. Hi 98130.

B. Construcción del colector solar prueba piloto

Ilustración 1 Colector Solar Desinfectante

El conocimiento de parámetros físicos de la radiación solar en Magdalena Teitipac fueron básicos para el diseño del colector solar, éstos se obtuvieron con el Software BAT [14] en donde se identificaron los meses de mayor y menor radiación solar. La metodología utilizada para el diseño y selección de parámetros deseados en el prototipo de colector solar fue "Engineering Design Process" de Yousef Haik y Tamer Shahin [15].

Se consideró la construcción del colector solar a manera de prueba piloto con la finalidad de tener una prueba operante al momento de la creación colectiva de la tecnología.

El COSODE está compuesto de tres partes fundamentales:

- El cilindro parabólico
- La superficie reflejante y
- El soporte del sistema

1) El cilindro parabólico

La parábola, es una expresión gráfica de una ecuación (1) de segundo grado.

$$X^2 = 4pY \qquad (1)$$

Sus principales componentes son el vértice, el foco, la línea recta (siendo esta 4 veces la distancia del vértice al foco) y la directriz (situada a la misma distancia del vértice al foco, pero lado opuesto). Para la comprensión y participación de la comunidad se hizo la transposición didáctica del planteamiento teórico anterior. La estructura parabólica se hizo de solera recocida. Se llevó una medida estándar del cilindro parabólico para al final solo ensamblar las tres partes importantes de la estructura del COSODE.

2) La superficie reflejante

La superficie reflejante es importante puesto que ella redirecciona la luz del sol incidente en el colector, a la línea de puntos donde se encuentran las botellas PET. Esta superficie se amolda a la parábola dada por la estructura antes mencionada. Los materiales utilizados en la construcción del COSODE en la comunidad fueron lámina de aluminio, papel de regalo plateado y papel aluminio.

3) Soporte del sistema

El soporte del sistema fue hecho de pedacearía de madera no utilizada; para sostenerse, se consideraron 4 soportes de madera simulando las patas de una mesa, reforzados con dos tramos de madera a lo largo y tres trozos a lo ancho para soportar el peso del cilindro parabólico.

4) Medición de parámetros de eficiencia del colector piloto

Una vez construido el colector solar, se procedió al Monitoreo de su eficiencia, midiendo los parámetros de temperatura en diferentes días y a condiciones climatológicas variadas con un sensor de temperatura (HOBO UX120-006) y un sensor de índice de radiación ultravioleta (SMART UV CHECKER MODELO FUV-001 con adaptador para teléfono celular) durante los meses de octubre, noviembre, diciembre y enero, correspondientes a las estaciones del año de otoño e invierno.

Ilustración 2 Medición de temperatura del agua

5) Evaluación de la calidad del agua posterior al tiempo de exposición en el colector

Para evaluar el funcionamiento del colector respecto a la desinfección, se recolectaron bidones (con lavado previo) de agua del pozo san Felipe (una de las cinco fuentes principales de abastecimiento situada a 15 minutos caminando desde el Palacio Municipal) del cual se abastece parte del sector de la comunidad sin acceso a la red agua potable. Se seleccionó dicho pozo noria como resultado frecuente de las encuestas semiestructuradas realizadas en el diagnostico socioambiental, por la cercanía al municipio a diferencia de las demás fuentes de abastecimiento, así como por el contenido iónico. Cabe mencionar que al no estar protegido de la intemperie se registró la presencia de anfibios (ranas en el agua).
Se tomó una muestra del agua objeto de prueba para su análisis bacteriológico y se procedió a pasar las demás muestras por el COSODE para su desinfección.

C. Desarrollo del taller participativo para la replicación del colector solar desinfectante.

El taller participativo se llevó a cabo en tres días, teniendo como estructura los siguientes temas:

1) Etapa I Concientización del recurso agua y cultura del agua.

Para empoderar a los participantes en el uso de una tecnología social, fue necesario promover la reflexión del panorama mundial, nacional, estatal y local del agua, debido que es un recurso vulnerable a la contaminación; la prevención de su mala gestión empieza desde la concientización de las personas que lo usan.

2) Etapa II Construcción del colector solar

Se explicaron las partes fundamentales del COSODE y se procedió al ensamble de su propio colector solar con materiales de reúso y de bajo costo.

3) Etapa III Medición de parámetros incidentes en el colector solar

Para demostrar su funcionamiento se hicieron mediciones con sensores de temperatura (Hobo UX120-006) y de radiación UV-A (Smart UV checker FUV-001).

IV. RESULTADOS

A. Diagnostico socioambiental

Las encuestas realizadas a un cuatro por ciento de la comunidad sin agua potable localizada en las afueras de la cabecera municipal de Magdalena Teitipac, muestran desinformación ante los métodos de saneamiento, almacenamiento y las consecuencias de contraer enfermedades hídricas, lo que los deja desvalidos ante la problemática no solo económicamente si no también socialmente.

De acuerdo con los resultados del análisis bacteriológico (Tabla 1) se sabe que el agua contiene coliformes totales y fecales.

Tabla 1

Fuente de abastecimiento	**Encabezado de columna de Tabla**		
	Coliformes totals NMP/100 ml.	***Coliformes fecales NMP/100 ml.***	***Límite máx. Permisible por la NOM 127 SSAI en ambas terminologías***
Manantial rio Oscuro	44	0	0
Pozo Noria San Felipe	15	0	0
Pozo Noria Piedra	Más de 8	Más de 8	0
Carcamo La Cuba	Más de 8	Más de 8	0
Aroyo Las Salinas	Más de 8	Más de 8	0

Los resultados más destacables son los del manantial Rio Oscuro en 44 NMP/100 ml. de coliformes totales y el pozo San Felipe 15 NPM/100 ml de coliformes totales, que los hace según la NOM127 fuentes proveedoras de agua no aptas para consumo humano hasta tener algún tratamiento que elimine los organismos antes mencionados.

Se sabe que el manantial rio oscuro es la principal fuente de abastecimiento de agua en Magdalena Teitipac, éste provee de agua al tanque principal de almacenamiento de la población, y antes de ser distribuida, recibe una desinfección de cloro en polvo. De las 4 fuentes de abastecimiento restantes, el pozo noria san Felipe, es el más cercano y concurrido por la población que no cuenta con la red de abastecimiento, razón por la cual se motiva a la comunidad a una desinfección antes de su consumo.

El pozo noria Piedra, cárcamo la Cuba y arroyo las Salinas muestran contaminantes de coliformes fecales en más de 8 NMP/100 ml. Estas son fuentes de abastecimiento poco recurridas pues la distancia que hay que recorrer para llegar a ellas toma más de una hora caminando. Para el caso de las personas que ocupan estas fuentes de abastecimiento se les recomienda hacer una desinfección antes de su consumo.

B. Construcción y mediciones del colector solar prueba piloto

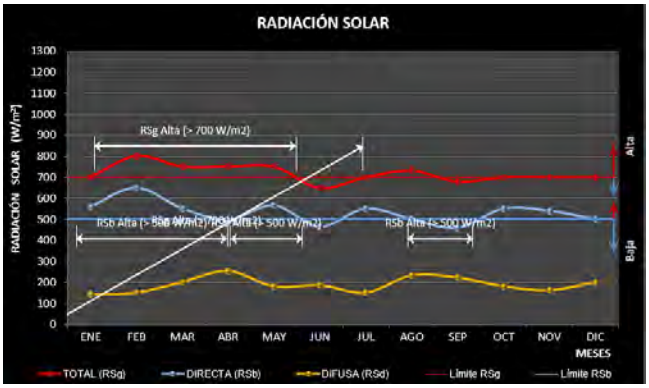


Ilustración 3 Radiación solar en Magdalena Teitipac

Los resultados obtenidos en las pruebas piloto del COSODE (ilustración 3) determinaron que los mejores meses para el emplazamiento del colector solar son febrero, marzo, abril y mayo puesto que tienen la más alta radiación total incidente, esto sin dejar a un lado el resto del año puesto que el colector debe funcionar con la mejor y la peor situación de radiación solar. La cantidad de radiación total en los meses indicados oscila entre los 700 y 800 W/m^2, se puede encontrar relación de este parámetro entre la disminución de horas que se tenga que exponer al sol para realizar su proceso de desinfección y en los meses de menor radiación que son junio y septiembre con radiación total de 650 a 690 W/m^2 con una mayor exposición a horas de sol.

Se operó el concentrador solar prueba piloto en condiciones climáticas y días diferentes de los meses octubre y noviembre (otoño) y finales del mes de diciembre, así como todo el mes de enero (invierno); a pesar de que en los antecedentes descritos por el prontuario solar (2015) se menciona que los meses con menor radiación solar son los que corresponden a otoño e invierno por la época de lluvias y fríos, el colector mostró una elevación de temperaturas hasta los 85 ºC en otoño y a los 60 °C en invierno.

Los índices de radiación ultravioleta más altos obtenidos a lo largo del mes de enero, alcanzan un índice de 8.8. La acción conjunta de este espectro de radiación con la temperatura favorece a la inactivación de patógenos de origen entérico y parasitario.

1) Consideraciones de acuerdo con el tiempo de experimentación

Para un correcto funcionamiento es necesario hacer un mantenimiento diario del sistema, lo que incluye limpieza con un trapo limpio y húmedo de la superficie reflectante y secado con hojas de papel para evitar manchas que afecten a la reflexión de la luz solar.

Es necesario orientar e inclinar el colector a una posición que no genere sombra.

Las botellas PET sometidas a experimentación durante todo el mes de enero (temperaturas hasta 60 °C) tuvieron cambios; la tapa de una de las botellas cambió un poco su forma y las botellas perdieron cierta rigidez.

Como resultado de estos acontecimientos y de una extensa revisión bibliográfica se deben tomar ciertas consideraciones dentro del sistema con la finalidad de eliminar la migración de componentes de la botella PET al agua.

1.- Se debe analizar la calidad del agua antes de ingresarla al sistema COSODE para determinar la existencia de componentes microbiológicos y características fisicoquímicas con el fin de descartar presencia de metales pesados ya que requieren de una desinfección solar por fotocatálisis en vez de fotolítica.

2.- No se debe utilizar la misma botella reutilizada para desinfección más de tres días, todo esto para evitar la transferencia de componentes de la botella al agua como antimonios, ftalatos, acetaldehídos y formaldehidos (Según la bibliografía esta migración solo se da bajo largos periodos de embalaje o largos periodos de exposición a altas temperaturas); a pesar de que las migraciones existentes documentadas por artículos de investigación son mínimas y no existe afectación de la salud, el COSODE minimiza el riesgo no mencionado por el método SODIS convencional[16] [17] [18] .

3.- El agua desinfectada debe ser consumida solo en un periodo máximo después de tres días de hecha la desinfección esto con la finalidad de evitar re-contaminaciones por la constante manipulación de la botella.

2) Evaluación de la calidad del agua saliente del COSODE

Como resultados de la etapa de evaluación de la calidad del agua saliente del colector solar, el agua del pozo noria San Felipe antes de someterla a la desinfección solar contenía 15 NMP/100 ml de coliformes totales. Esta agua se expuso en el colector 2.5 horas efectivas de sol, se retiraron del dispositivo y se dejaron reposando un día y medio en la sombra para después llevarlos a analizar en laboratorio respecto a parámetros bacteriológicos. Como resultado se obtuvo una eliminación total de los coliformes totales, tal y como lo pide la NOM 127 de la secretaria de salud lo que hace al agua, segura para beberla.

Los resultados de la desinfección solar hecha por el CODESO fueron exitosos en la inactivación de coliformes totales, reduciendo el tiempo de exposición a 2:30 horas con una radiación solar optima, temperaturas oscilantes entre los 30 °C y 64.51 °C e índices de radiación UV de 7 y 8 lo que nos refiere la presencia del rango de radiación ultravioleta adecuado para su desinfección.

C. El taller participativo

Siguiendo la metodología antes mencionada se procedió a la impartición del taller, promocionando con perifoneo, volanteo y pegado de carteles en zonas estratégicas de la comunidad. El taller se realizó en tres días.

Dia 1 concientización del recurso agua, derecho humano al agua y muestra de resultados obtenidos de la estancia del facilitador en la comunidad.

Dia 2 elaboración de su propio colector solar

Dia 3 mediciones de temperatura y radiación UV en el colector solar.

Como resultado de la difusión del taller se tuvo una asistencia de 10 personas con las cuales se abordó el tema agua-sociedad. Para ello se mostraron resultados obtenidos de los muestreos de la calidad del agua en la comunidad y se capacitaron para el uso del COSODE; de esta asistencia solo 3 personas procedían de la parte de la comunidad sin red de abastecimiento municipal de agua por lo cual se realizaron para ellos 3 colectores solares en equipo.

En estos colectores se midieron en parámetros de índice de radiación UV y temperatura para comprobar su funcionamiento. Esto fue demostrativo pues el día estaba nublado y los parámetros antes mencionados fueron bajos (38°C del agua y un índice de UV en la línea de focos de 3) pero firmes para sustentar el funcionamiento del COSODE en esos momentos.

En general se destaca que la población asistente de Magdalena Teitipac Oaxaca al taller participativo fueron todos de sexo masculino. Cabe mencionar que se presentaron momentos con manifestaciones machistas, sin embargo, la evolución y participación en el taller fueron dados de manera adecuada.

Se tiene programado un monitoreo constante del uso del COSODE en las tres personas de la comunidad que construyeron su colector, así como también la impartición de más talleres para la población y las escuelas de la comunidad, de tal manera que se logre una promoción efectiva de la nueva tecnología social.

Ilustración 4 Replicación del COSODE

V. CONCLUSIONES GENERALES

El COSODE se muestra como una alternativa de desinfección de agua a nivel domiciliario no solo para Magdalena Teitipac Tlacolula Oaxaca, si no para muchas comunidades rurales que no tienen acceso a la red de agua potable o que cuenten con fuentes de agua inseguras. La creación de una tecnología social es idónea para reforzar lazos y conocimientos dentro de una sociedad con una necesidad por el agua claramente sentida, además de que genera pensamiento de inclusión pues esta tecnología no hace diferencias en aspectos monetarios al tener la capacidad de replicarse con materiales de reúso. Para la ejecución futura de talleres participativos del COSODE en distintas comunidades será necesario hacer un análisis de las fuentes de abastecimiento pues dependiendo de la calidad del agua se sabrá el método adecuado a complementar para el uso del colector solar desinfectante.

REFERENCIAS

[1] Serrano, L., García, A., Marín, G., (2012); El bien común, el derecho humano al agua y las políticas de privatización; https://www.ecologistasenaccion.org/?p=22493.

[2] Comisión Nacional del Agua (2012): Estadísticas del Agua en México, 2011. Agua en el Mundo. Documento disponible en: http://www.conagua.gob.mx/conagua07/contenido/documentos/sina/capitulo_8.pdf

[3] WHO/UNICEF (2012); Progress on drinking water and sanitation: 2012 update; http://www.unicef.org/media/files/JMPreport2012.pdf

[4] CONAGUA (2015); Manual de Agua Potable, alcantarillado y saneamiento; México D.F.; http://aneas.com.mx.

[5] PROAPAC (2009); Compendio informativo sobre enfermedades hídricas; La Paz-Bolivia; http://www.aguasimple.org.mx

[6] CONEVAL. (s.f.). Índice de rezago social. Recuperado el 17 de Noviembre de 2017, de Índice de rezago social: http://www.coneval.org.mx/Medicion/IRS/Paginas/Que-es-el-indice-de-rezago-social.aspx

[7] UNAM (2011);El potencial de la energía solar; Recuperado el 8 de Diciembre de 2017, de El potencial de la energía solar: http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/277/A5.pdf

[8] EAWAG/SANDEC (2016); SODIS Manual Guidance on solar water disinfection; Switzerland.

[9] Regula Meierhofer y Martin Wegelin (2003); Desinfección Solar del agua guía de aplicación; Fundación SODIS; Lima, Perú.

[10] PÉREZ-FOGUET, A.; CARRILLO, M. Y MAGRINYÀ, F. Tecnología para el desarrollo humano: agua e infraestructuras, ingeniería sin fronteras, Barcelona : Barcelona, 2003.

[11] Renato Dagnino (2014); Tecnología social contribuciones conceptos y metodologías; Editora Insular / Editora da Universida de Estadual da Paraíba; Rodovia San Paulo Brasil.

[12] Fals Borda y Rodríguez Brandao (1987); Investigación Participativa: Montevideo.

[13] Taylor S.J. y R.Bordan (2000); Introdución a los métodos cualitativos de investigación.

[14] Fuentes (2013);Herramienta de análisis Bioclimático: Software BAT.

[15] Yousef Haik y Tamer Shahin (2011); Engineering Design Process.

[16] Cretú I.;Garranzo M.; Monge M. (2018); Estudio de la migración de compuestos quimicos en las aguas embotellas; Facultad de Veterinaria; Universidad Complutense; Madrid (España).

[17] Rastkari, N.; Jeddi M.;Yunesian M.;Ahmadkhaniha R. (2018); Effect of sunlight exposure on phthalates migration from plastic containers to packaged juices; Journal of Environmental Health Science and Engineering.

[18] Maruf, M. (2018); Leaching of antimony from bottle water; American University of Sharjah.

Hydrogen production in the gasification of 2-methoxy-4-methylphenol and toluene using novel catalysts Ni/Al2O3 with couples of Ru-Ca, Ru-Mg and Ru-Mg

A. R. Calzada Hernández, D. PalaciosR Velázquez, A. Sánchez Enríquez, D.G. Gonzales Castañeda, R. A. Rodríguez Ruiz, B. Serrano Rosales.*
Unidades Académicas de Ingeniería Eléctrica y Ciencias Químicas.
Universidad Autónoma de Zacatecas
Zacatecas, México.
*beniser@prodigy.net.mx

H. I. de Lasa.
Chemical Reactor Engineering Centre, Department of Chemical and Biochemical Engineering.
The University of Western Ontario
London, Canada.

Abstract— The depletion of oil poses a big challenge and it is necessary to look for alternative energy sources such as hydrogen. It can be obtained from gasification of biomass but it is necessary to minimize the production of tars synthesizing accurate catalysts [1,2]. The Ni/Al_2O_3 catalyst promoted with Ru have avoided the coke deposition and enhanced the catalyst stability. Unfortunately, Ru is expensive and it is expected that reducing its load and complementing it with Ca or Mg or Mn, the same or better hydrogen could be produced. In this work, 2-methoxy-4-methylphenol and toluene, were selected to study their decompositions and hydrogen production. The catalysts 5%Ni/Al_2O_3 were synthesized with the incipient impregnation method, promoted with couples of metals: Ru-Ca, Ru-Mg and Ru-Mn with loads of Ru in the range of 0.25-1.0%w/w. The CREC Riser Simulator reactor was used [1] to test the catalysts and in all the cases the same products with different molar fraction were detected: H_2, CO, CO_2 and CH_4. The hydrogen molar fraction was increased in 21.47 % using the catalyst 5 % Ni with respect to the thermal experiments and 5% until reaching a value of 0.52, using promoted with Ru, 5%Ni-0.25%Ru/Al_2O_3. This catalyst had great interaction with Ni in the support due its low Ru load (0.25%), from TPR characterization, which showed that peaks corresponding to Ni and Ru were close each other indicated big interaction between then. The 0.25% Ru load was selected to synthesize the catalysts with the different pairs of Ru-Mg, Ru-Ca and Ru-Mn promoters. Reporting that the catalysts 5%Ni-0.25%Ru-1.0%Mn/Al2O3 had the best performance, increasing by 9% the mole fraction of hydrogen with respect to the catalyst 5% Ni-0.25% Ru/Al_2O_3. The availability of catalyst electrons due the presence of three transition metals (Ni, Ru and Mn) may be the reason of this improvement.

Keywords— Biomass gasification, Toluene, Catalysts, Ruthenium, Manganese.

I. INTRODUCTION

In recent decades, biomass has received worldwide interest due to its great potential to substitute fossil fuels to produce electricity, fuel and chemical [3]. The biomass has several advantages such abundance, renewability, and carbon-neutrality as well as low sulfur content. It is a hydrocarbon material mainly consisting of carbon, hydrogen, oxygen, nitrogen, and minerals [4]. In catalytic biomass gasification, zero net emissions of carbon dioxide can be achieved because the carbon dioxide released from the biomass is quantitatively recycled back into plants via photosynthesis [5].

Now one of the technics more investigated is the steam gasification, because it produce a synthesis gas with relatively higher hydrogen content. The product gas or synthesis gas (CO + H_2) produced from this process has a wide applications. It can not only be used for the generation of electricity and heat by direct combustion in the internal combustion engines, but also important feed stock in chemistry industry for the production of liquid hydrocarbon fuels and methanol [5].

Gasifying lignocellulosic biomass produce gaseous materials, such as CO, CO_2, H_2 and CH_4, as well as tar, char, ash and liquid materials. Tar production is particularly problematic, due it causes fouling and blockage of process pipes, gas engines and gas turbines. For this reason, it is necessary to decrease the tar or remove it for increased commercialization [6]. The components of biomass tars can be categorized into five classes: undetectable, heterocyclic, light aromatic hydrocarbons (LAH), light polyaromatic hydrocarbons (LPAH) and heavy polyaromatic hydrocarbons (HPAH) [7].

Several strategies including physical separation (such as filtration and aqueous or liquid scrubbing), thermal cracking,

and catalytic tar conversion, have been investigated to remove tar from the product gas. Compared to physical separation and thermal cracking, catalytic tar conversion appears more promising, because it can convert tar into synthesis gas at the same or even lower temperature than the gasification and without the production of wastewater, and all of these improve the carbon efficiency and entire process efficiency [8]. Catalytic tar conversion can proceed in two ways: one approach is incorporating or mixing catalyst with the biomass to achieve so-called catalytic gasification or pyrolysis (primary methods), where tar is removed in the gasifier; in the other approach, then produced gas is treated downstream of the gasifier in a secondary reactor (secondary methods), where the tar is removed outside the gasifier [9].

So far many types of catalysts have been tested for tar conversion, such as calcined rocks, olivine, clay minerals, ferrous metal oxides, char, FCC (Fluid Catalytic Cracking) catalysts, alkali metal carbonates, activated alumina, supported-metal catalysts, but Ni is the most commonly used metal catalyst because it provides high activity and is comparatively inexpensive, however, activity decreases over time due to sintering, sulfur poisoning, and, especially, carbon production [5, 13-16] . Doping Ni with other elements has shown to improve performance. Pd, for example, has reported to increase and extend catalytic activity [17], as have Ru and Rh [18,19]. In addition, precious metal catalysts show superior activity and are therefore often used alone. However, sulfur poisoning occurs in these catalysts as well after extended use, while their cost significantly minimizes their advantages [20, 21, 2].

To obtain data for catalyst development and commercialization, this study confirms the application possibilities of tar reforming processes using catalysts with Ni and Ru. The catalysts were proved in the process of steam gasification of biomass surrogate molecule such like 2-methoxy-4-methyl phenol which is the monomer of the lignin, and with toluene such like molecule representative of tar. The conversion of 2-methoxy-4-methyl phenol and toluene together with the dependence of gas composition on various reaction conditions, such as reaction temperature and the steam/biomass (S/B) and steam/toluene (S/T) molar ratio were used as metrics by which to measure reaction efficacy. Moreover, the deactivation characteristics of the catalysts with various reaction conditions are compared using TGA, XRD, and SEM analyses.

II. Materials and Methods

A. *Catalysts prepartion*

In this study, Ni- based (Ni-Ru/γAl_2O_3) catalysts were prepared using a specially designed incipient wetness technique. This involved a one-step impregnation, with the direct reduction of metal precursors after each impregnation of fluidized catalyst. γAl_2O_3 (Sasol Catalox SSCa5/200) was used as catalyst support. Ni-Ru catalyst were prepared using successive impregnation and Al_2O_3 was modified by adding Ni and Ru. $Ni(NO_3)_2$ $6H_2O$ (CAS 13,478-00-7) and $RuCl_3$ received from Sigma Aldrich were used as precursors for the desired metal loading. The Ru loading was varied from 0 wt%, 0.25 wt%, 0.5 wt% and 1 wt%; whereas, Ni was loaded in 3 different steps to increase the dispersion of nickel. Three main steps were involved in the catalyst preparation: (a) support impregnation, (b) drying, and (c) metal precursor reduction. After the impregnation of precursor solution, the resulting paste was dried slowly at 110 °C overnight [22, 23]. The dried powder was then reduced in a specially designed fixed bed chamber at 600 °C for 5 h under the flow of H_2.

B. *Catalyst characterization*

BET analysis: the specific surface area, the average pore radius and pore volume of the prepared catalyst samples were determined in a Micromeritics 2720 by using N_2 adsorption at 77 K. For each experiment, 0.10 mg of the catalyst sample was degassed at 573K for 2.5 h before the analysis.

SEM: the morphology and the surface of the catalysts were observed using FEI Helos Nanolab 600 scanning electron microscopy (SEM). In order to avoid charging effects, the catalysts were prepared by coating with a conductive film carbon. Then, the SEM was run using an accelerating voltage of 30 keV. The catalysts were analyzed to by EDS in the same equipment, with the objective to measure the amounts of percentage Ni present in the surface.

The TPR runs were conducted using a Micromeritics 2720 ON 25 - 30 mg fresh catalyst. The catalyst sample was preheated using nitrogen as preparation gas at rate 50 ml/min for cleaning the entire lines of the apparatus. The sample was pretreated by increasing the temperatures up to 250°C and held for 30 min in order to remove any moisture from the sample and tube, which was cooled down to ambient temperature. After that, 10%H_2/90%Ar at rate of 30 ml/min was introduced and the temperature was increased to 900°C at 10°C/min to record hydrogen uptake using Thermal Conductivity Detector (TCD).

C. *CREC Riser Simulator*

Steam gasification of glucose 2- methoxy-4-methylphenol (a lignin surrogate) and toluene (a tar surrogate) was performed using a CREC Riser Simulator, a bench scale mini fluidized bed reactor with a volume of 50 cm^3. Specially designed for catalyst evaluation under the operating conditions of an industrial circulating fluidized bed reactor. A detailed description of the CREC Riser Simulator can be found elsewhere in the literature [5, 21].

The Ni catalysts, already thermally treated during the preparation process, were loaded into the catalyst basket. The reactor system was sealed, leak tested and heated to the reaction temperature in an argon atmosphere. Then, the feed was injected, and once the reaction time was reached, the reaction products were evacuated from the reactor to the vacuum box. Reactor and vacuum box pressure data against time were recorded by the Personal Daq Acquisition Card. After the reaction, the products were analyzed by GC system, equipped with two capillary columns in parallel (Agilent Technologies CP 7430, select for Permanent Gases and CO_2 an Molsieve column. The column is connected to a Thermal Conductivity Detector (TCD) in series with a Flame Ionization Detector (FID). To compare the performance of the prepared catalysts, gasification experiments were performed at 600°C

using a steam/biomass ration of 1.0, with 50 mg of catalyst and 20 s reaction time.

To remove the deposited coke on the catalyst, catalyst regeneration was performed after every run. Regeneration conditions were 10 min of air to combust the coke first, followed by 10 min of hydrogen to reduce the catalyst, finally the system is purged with argon by 15 min.

III. Results and Discussion

A. Catalyst characterization

Table 1 reports BET surface area, for the different catalysts prepared in this study. It can be observed that the impregnation of the Ni onto the surface of the support alumina decrease the SBET from 190 to 150 m^2/g. According to the technical literature [5, 25] , this decrease in surface area can be attributed to the thermal sintering of Al_2O_3.

Table 1. BET surface area.

Catalysts	S_{BET} (m^2/g)
γAl_2O_3	190
5%Ni/γAl_2O_3	150
5%Ni-0.25%Ru/γAl_2O_3	140
5%Ni-0.5%Ru/γAl_2O_3	149
5%Ni-1.0%Ru/γAl_2O_3	146

Fig. 1 depicts the TPR profiles of the support and the different catalysts. The profile of the support Al_2O_3 don't show any peak in the range from the ambient temperature to 900°C, this demonstrate that the support don't change its phase and is stable at the selected reaction temperatures for the gasification, and only exhibits a peak due to hydrogen adsorption at low temperatures.

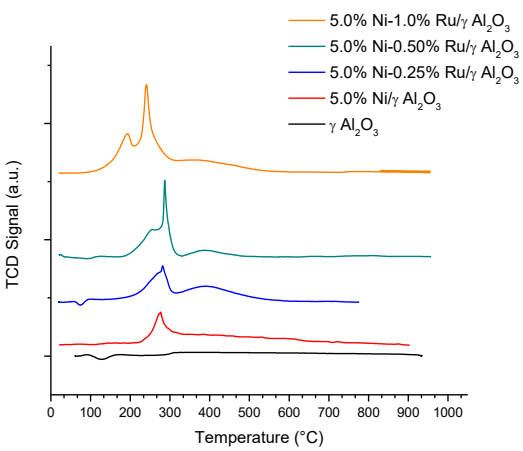


Fig. 1. TPR profiles of the fresh catalyst.

In the case of the catalyst with 5% Ni shows only one peak at 280°C, this is due the thermal oxidation of the precursor $Ni(NO_3)_2$. With the addition of Ru as promoter, other peak was observed in the different catalysts at 260°C. Interestingly, with the increase of Ru in the different catalysts, this peak gradually separated. This suggests the formation of weak solid interaction between the Ni and Ru in low loading. Furthermore, the behavior of the TPR profiles for all the catalyst demonstrated that the selected reduction temperature of 480°C is enough to reduce all the species presents in the support [1].

The surface morphology of the catalysts was investigated using scanning electron spectroscopy (SEM), as depicted in Fig. 3. The SEM pictures indicate minimum agglomeration of the nanoparticle on the composite 5% Ni, as shown in Fig. 3a. Addition of Ru does not affect the catalysts surface morphology and structure, as depicted in Fig. 3b. In the case of the catalyst with 0.25% of Ru the size of the agglomeration is 54.6 µm and the shape of the catalyst no present change.

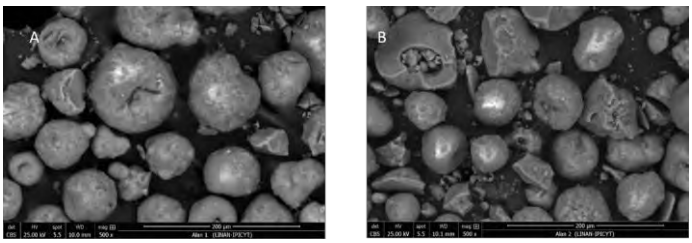


Fig. 2. SEM imagen for A) 5% Ni/γAl_2O_3 y B) 5% Ni-0,25% Ru/γAl_2O_3.

Table 2 shows the size of the granule of Ni and the percentage of Ni present in the two catalyst analyzed with EDS.

Table 2. Size of granule.

Catalyst	Size of granule (mm)	% wt. of Ni
5%Ni/γAl_2O_3	58.60	5.7
5%Ni-0.25%Ru/γAl_2O_3	54.66	4.14

According to the values of the size of granule, Table 2, the addition of 0.25% of Ru in the catalyst does not change the size of granule. However, a weight % Ni deviation exists in the case of the catalyst 5% Ni/Al_2O_3 which has a higher percentage of Ni contrary of the catalyst 5% Ni-0.25% Ru/Al_2O_3, in both case the deviation are close to the theoretical value of synthesis.

B. Gasification results

Lignin is a main carbohydrate constituent of biomass. Typically, lignin content in biomass ranges from 49.7 to 77.5 wt%. It is a polymer of 2- methoxy-4-methylphenol, on this basis, it was chosen as a model compound for the lignin contained in biomass, to evaluate the steam gasification performance of the Ni catalysts with Ru as promoter supported on γAl_2O_3. The evaluation of the catalysts were in terms of product composition.

Fig 3 reports the mol fraction of the gas products obtained with the experiment without catalyst and with the different prepared catalysts. The performance of the different catalysts can be observed, where nickel increases hydrogen production by 20% compared to the thermal experiment, reduces CO production by 63%, increases the percentage of CO_2 by 61% and decreases methane by 69%. These facts indicate that nickel

favors total oxidation because it increases CO_2 and decreases methane and CO, according to the products composition . By other hand, the addition of Ru loaded in the catalyst does not present a significant increase and the confidence intervals overlap, for this reason statistically the values of the hydrogen molar fraction with the three catalyst with 0.25%, 0.5% and 1.0% of Ru are the same.

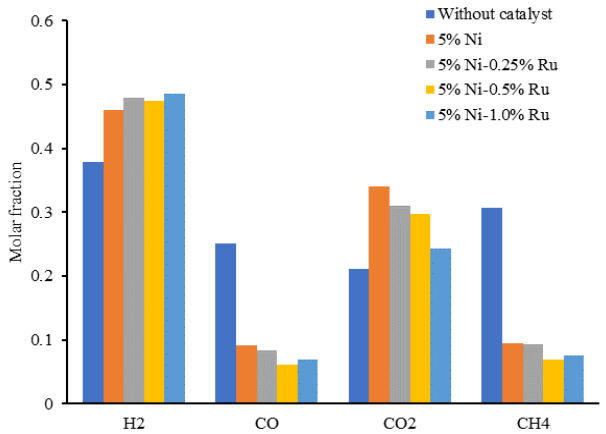


Fig 3. Mole fractions of the products on a dry basis, comparing the different prepared catalysts, using lignin as model compound 2- methoxy-4-methylphenol.

The load of 0.25% of Ru in the catalyst was selected to prepared the three different catalysts with promoter pairs, 1.0% Ca-0.25% Ru, 1.0%Mg- 0.25%Ru and 1.0%Mn-0.25%Ru. The first metal in the nomenclature has the objective to improve the stability in sintering process and the dispersion of the Ni in the preparation of the catalysts. Fig 4 present the molar fraction of the products of the gasification of 2-methoxy-4- methyl phenol using the catalyst mentioned above.

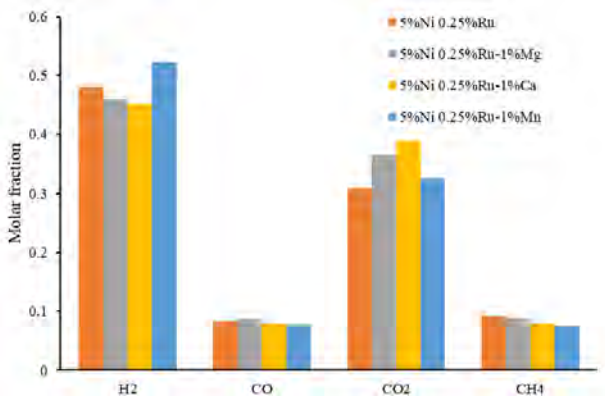


Fig 4. Mole fractions of 2-methoxy-4-methylphenol gasification products, with catalysts with different pairs of promoters.

From the Fig 4 it is observed that in the case of catalysts with Mg and Ca as promoters, there is a decrease in the mole fraction of hydrogen produced and therefore an increase in the mole fraction of CO_2. Conversely, the catalyst containing Mn shows a significant increase in the production of hydrogen. It can be observed that the performance of the catalysts with Ca and Mg is very similar, obtaining a slight increase in the production of H_2, and a notorious decrease in the mole fraction of CO_2. In principle there are no significant changes in the molar fractions of the products, but the presence of Mn in the catalysts increase the production of hydrogen.

Fig. 5 reports the mol fraction of the gas products obtained with the experiment without catalyst and with the different prepared catalysts. The reaction time was 20 s and le load of catalyst was 0.3 g.

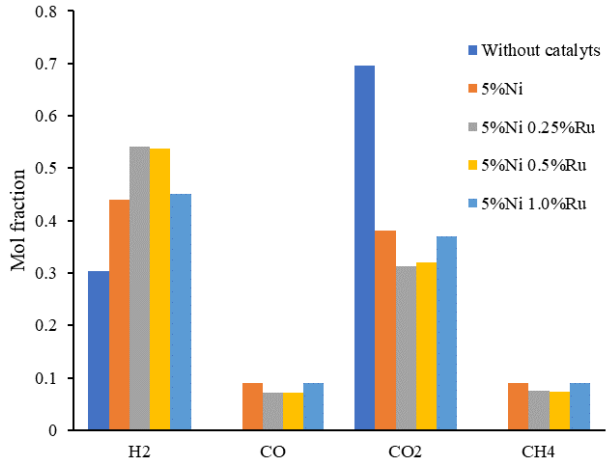


Fig. 5. Mole fractions of the products on a dry basis, comparing the different prepared catalysts in the steam gasification of toluene.

In the case of gasification of toluene the experiment without catalyst presented only two products CO_2 and H_2, and mole fraction of the CO_2 is bigger than that of hydrogen. Catalyst with 5%Ni increases significantly the mole fraction of hydrogen, decrease the mole fraction of CO_2 and produces small amounts of methane and CO.

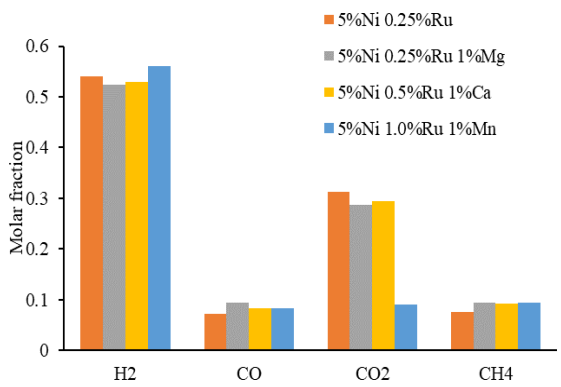


Fig. 6. Molar fraction of the products in the gasification of toluene with catalysts different pairs of promoters.

In a similar way, catalysts with couples of promoters were used for the steam gasification of toluene, the Fig. 6 shows the molar fraction in dry basis. The presences of the metals Ca y Mg decreases the molar fraction of hydrogen, this is the same case than the experiments of the steam gasification of 2

methoxy.4-methylphenol,. The impregnation of this metals may interfere the active surface of the Ni and Ru particles, and this causes the deactivation of the catalysts. But the addition of Mn improves the molar fraction of the Hydrogen, this effect is due the Mn has the function of the cocatalyst, and may cover the Ni active surfaces but the characteristic of the Mn compensated this effect and improve the behavior of the catalysts [26].

In relation to hydrogen, the catalyst that the highest molar fractions was 5%Ni-0.25% Ru when 2-methoxy-4-methylphenol and toluene were gasified, 0.48 and 0.54 respectively. Also, This catalyst reported the lowest molar fraction of CO and with some reserve CO_2 and all this is congruent with the effectiveness of this catalyst. When 2-methoxy-4-methylphenol is used, the behaviors of CO and CH_4 are very similar. When toluene is used, again the CO and CH_4 behaviors are very similar, but now these compounds are not produced in thermal experiments. So the reaction schemes and mechanisms depend on the used model compound and catalysts. Based on the above results it is possible to propose that the predominant reactions are the methane steam reforming and water-gas shift.

IV. Conclusions

This study focuses on steam gasification of 2- methoxy-4-methylphenol, using Ni as the active phase of the catalyst for hydrogen production, in addition to using Ru as a promoter a marked increase in hydrogen production with and without catalyst, due to the presence of nickel. The catalyst that turned out to be the most efficient was 5%Ni-0.25%Ru/ Al_2O_3 as it allowed to obtain the highest production of hydrogen and CO_2 and the lowest production of CO and CH_4. This occurs when 2-methoxy-4-methylphenol and toluene are used. While, in the experiments with different pairs of promoters the Ru-Ca and Ru-Mg occurs a decreases in the molar fraction of hydrogen, this effect is due the addition of other metal cover the active surface of the catalyst, by other hand the couple of Ru-Mn improve the molar fraction of hydrogen, this effect is caused by the function of Mn as a cocatalyst. The reaction schemes and mechanisms depend on the model compound and the catalyst since CO and CH_4 productions are reported when 2-methoxy-4-methylphenol is gasified but are not observed when toluene is used. 5% Ni catalyst allows to increase the production of hydrogen with respect to thermal experiments and the use of Ru promoter allows to increase this production even more.

References

[1] Adnan, M. A., Hidayat, A., Ajumobi, O. O., Adamu, S., Muraza, O., Hossain, M. M., Oct. 2018. Fluidizable FeCo/CeZrO2 Catalysts for Steam Reforming of Toluene as a Tar Surrogate in Biomass Gasi_cation. Energy & Fuels.

[2] Alipour, Z., Rezaei, M., Meshkani, F., Sep. 2014. E_ect of alkaline earth promoters (MgO, CaO, and BaO) on the activity and coke formation of Ni catalysts supported on nanocrystalline Al2o3 in dry reforming of methane. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20 (5), 2858-2863.

[3] D. Li, M. Tamura, Y. Nakagawa, y K. Tomishige, «Metal catalysts for steam reforming of tar derived from the gasification of lignocellulosic biomass», *Bioresource Technology*, vol. 178, pp. 53-64, feb. 2015.

[4] G. Guan *et al.*, «Catalytic steam reforming of biomass tar over iron- or nickel-based catalyst supported on calcined scallop shell», *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 115–116, pp. 159-168, abr. 2012.

[5] H. de Lasa, E. Salaices, J. Mazumder, y R. Lucky, «Catalytic Steam Gasification of Biomass: Catalysts, Thermodynamics and Kinetics», *Chem. Rev.*, vol. 111, n.º 9, pp. 5404-5433, sep. 2011.

[6] S. Y. Park *et al.*, «Deactivation characteristics of Ni and Ru catalysts in tar steam reforming», *Renewable Energy*, vol. 105, pp. 76-83, may 2017.

[7] E. Salaices, B. Serrano, y H. de Lasa, «Biomass Catalytic Steam Gasification Thermodynamics Analysis and Reaction Experiments in a CREC Riser Simulator», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, n.º 15, pp. 6834-6844, ago. 2010.

[8] T. P. de Castro, E. B. Silveira, R. C. Rabelo-Neto, L. E. P. Borges, y F. B. Noronha, «Study of the performance of Pt/Al2O3 and Pt/CeO2/Al2O3 catalysts for steam reforming of toluene, methane and mixtures», *Catalysis Today*, vol. 299, pp. 251-262, ene. 2018.

[9] D. Li, M. Tamura, Y. Nakagawa, y K. Tomishige, «Metal catalysts for steam reforming of tar derived from the gasification of lignocellulosic biomass», *Bioresource Technology*, vol. 178, pp. 53-64, feb. 2015.

[10] R. Nicole, "Title of paper with only first word capitalized," J. Name Stand. Abbrev., in press.

[11] 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].

[12] M. Young, The Technical Writer's Handbook. Mill Valley, CA: University Science, 1989.

[13] M. L. Bosko, N. Ferreira, A. Catena, M. Sergio Moreno, J. F. Múnera, y L. Cornaglia, «Catalytic behavior of Ru nanoparticles supported on carbon fibers for the ethanol steam reforming reaction», *Catalysis Communications*, vol. 114, pp. 19-23, ago. 2018.

[14] H. Wang *et al.*, «Study on the catalytic gasification of alkali lignin over Ru/C nanotubes in supercritical water», *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, vol. 43, n.º 10, pp. 1195-1201, oct. 2015.

[15] N. D. Charisiou *et al.*, «Hydrogen production via the glycerol steam reforming reaction over nickel supported on alumina and lanthana-alumina catalysts», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, n.º 18, pp. 13039-13060, may 2017.

[16] N. Kaisalo, P. Simell, y J. Lehtonen, «Benzene steam reforming kinetics in biomass gasification gas cleaning», *Fuel*, vol. 182, pp. 696-703, oct. 2016.

[17] S. Lee, M. Bae, J. Bae, y S. P. Katikaneni, «Ni–Me/Ce0.9Gd0.1O2−x (Me: Rh, Pt and Ru) catalysts for diesel pre-reforming», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, n.º 8, pp. 3207-3216, mar. 2015.

[18] K. Qian y A. Kumar, «Catalytic reforming of toluene and naphthalene (model tar) by char supported nickel catalyst», *Fuel*, vol. 187, pp. 128-136, ene. 2017.

[19] M. Z. Hossain, M. B. I. Chowdhury, Q. Alsharari, A. K. Jhawar, y P. A. Charpentier, «Effect of mesoporosity of bimetallic Ni-Ru-Al2O3 catalysts for hydrogen production during supercritical water gasification of glucose», *Fuel Processing Technology*, vol. 159, pp. 55-66, may 2017.

[20] K. Kousi, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, y C. Papadopoulou, «Glycerol steam reforming over modified Ru/Al2O3 catalysts», *Applied Catalysis A: General*, vol. 542, pp. 201-211, jul. 2017.

[21] J. Mazumder y H. de Lasa, «Fluidizable Ni/La2O3-γAl2O3 catalyst for steam gasification of a cellulosic biomass surrogate», *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 160-161, pp. 67-79, nov. 2014.

[22] W. Gac, M. Greluk, G. Słowik, y S. Turczyniak-Surdacka, «Structural and surface changes of cobalt modified manganese oxide during activation and ethanol steam reforming reaction», *Applied Surface Science*, vol. 440, pp. 1047-1062, may 2018.

[23] H. Zhou *et al.*, «A single source method to generate Ru-Ni-MgO catalysts for methane dry reforming and the kinetic effect of Ru on carbon deposition and gasification», *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 233, pp. 143-159, oct. 2018.

[24] J. Sehested, «Four challenges for nickel steam-reforming catalysts», *Catalysis Today*, vol. 111, n.º 1–2, pp. 103-110, ene. 2006.

[25] F. L. Chan y A. Tanksale, «Review of recent developments in Ni-based catalysts for biomass gasification», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 38, pp. 428-438, oct. 2014.

[26] [1] M. Koike, C. Ishikawa, D. Li, L. Wang, Y. Nakagawa, y K. Tomishige, «Catalytic performance of manganese-promoted nickel catalysts for the steam reforming of tar from biomass pyrolysis to synthesis gas», Fuel, vol. 103, pp. 122-129, ene. 2013.

Eficiencia energética y emisiones de gases de invernadero en dos agroecosistemas en Oaxaca, México

Fidel Diego-Nava, Jaime Ruiz-Vega, Ofelia Martínez-Ru²z
Nancy Merab Pérez Belmonte y Fernando Ruiz-Ortíz
Departamento de Investigación
CIIDIR Unida Oaxaca del Instituto Politécnico Nacional
Oaxaca de Juárez, México
fdiego1954@yahoo.com

Resumen*—En los Valles Centrales de Oaxaca, México los campesinos producen plantas y animales tanto en agroecosistemas tradicionales denominados milpa como en sistemas agrícolas mecanizados. En México existe la creencia que los sistemas agrícolas altamente mecanizados son los más eficientes puesto que tienen altos rendimientos de productos agrícolas. Sin embargo, hay pocos estudios sobre la eficiencia energética y emisión de CO_2 y otros gases de efecto invernadero a la atmósfera de ambos sistemas. Esto es muy importante desde el punto de vista ambiental y el cambio climático global. Por esta razón se realizó el estudio en ambos agroecosistemas con el objetivo de cuantificar dichos parámetros. La información se obtuvo mediante encuestas y toma de datos en campo. Los resultados mostraron que la milpa tuvo una eficiencia del uso de la energía de 5,334 y el sistema mecanizado de 1,347. En cuanto a la emisión específica de gases de efecto invernadero, el sistema mecanizado emitió 38953,0 kg CO_{2eq}/ha y la milpa 13635,8 kg CO_{2eq}/ha. De acuerdo a estos resultados, la milpa tiene una mayor eficiencia del uso de la energía y emite menos gases de efecto invernadero que el sistema mecanizado. En consecuencia, debería promoverse y brindar mayor apoyo al sistema de milpa en esta región por ser menos dañino al entorno, comparado con el sistema mecanizado.

***Palabras clave*— milpa, mecanización, rentabilidad, productividad, energía.**

I. Introducción

La agricultura industrializada se ha extendido en México [1] debido principalmente a las ventajas de los altos rendimientos de productos vegetales y animales que trae a corto plazo grandes ganancias monetarias para los agricultores que practican este modelo de explotación de la tierra [2]. Este tipo de agricultura está basada en los monocultivos, empleo de semillas industriales, mecanización intensiva, aplicación de fertilizantes sintéticos, uso de plaguicidas industriales y utilización del riego [3]. Pero los agroecosistemas industriales han traído problemas tales como pérdida de la biodiversidad [4], contaminación del medio ambiente [5], baja eficiencia energética y alta emisión de gases de efecto invernadero [6]. A la vez existe en México otro tipo de agroecosistema inventado por los antiguos indígenas mexicanos llamado milpa (Fig. 1) que se practica en pequeñas parcelas donde utilizan técnicas de explotación de la tierra con varios cultivos a la vez y de acuerdo a las condiciones climáticas, geográficas y ecológicas del lugar [7]. En México muchos campesinos adoptaron la agricultura industrializada porque les trajo grandes ganancias [8] pero también ha traído la contaminación ambiental por la utilización de combustibles fósiles [9] y altos costos externos [10]. En el caso de los Valles Centrales de Oaxaca coexisten tanto la producción agrícola basada en la milpa como en los agroecosistemas mecanizados [11]. El objetivo de este estudio fue determinar y comparar la eficiencia energética y la emisión de gases de invernadero (EGI) de un agroecosistema mecanizado (SM) y una milpa (MI), con lo que podrá concluir sobre las ventajas y limitantes de cada sistema, ya que no existe información para el sistema MI.

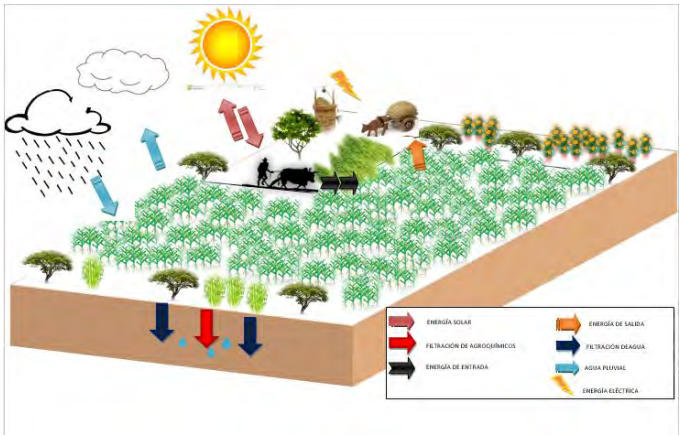


Figura 1 Agroecosistema Milpa

II. Materiales y Métodos

A. Encuesta

Primero se definieron las fronteras del agroecosistema en estudio con el fin de identificar las entradas y salidas de energía. Posteriormente se elaboró una encuesta que después se perfeccionó con la colaboración de los agricultores. Se visitó el área de estudio para tomar los datos para su caracterización. Se tomaron dimensiones del terreno y posteriormente se realizó un recorrido por los cultivos para identificar los tipos de cultivo, la asociación con otras especies vegetales, así como entradas de

energía y materia. Se tomó la cantidad de plantas por metro cuadrado, se obtuvo el peso promedio de la planta y se pesaron los productos de las plantas. Una vez obtenido estos datos del sitio se procedió a realizar la encuesta a los productores.

B. Equivalencia energética y de emisiones

Se hizo una revisión bibliográfica para obtener los equivalentes energéticos (Tabla 1) y de generación de gases de efecto invernadero de las entradas y salidas (Tabla 2).

Tabla 1. Coeficientes energéticos de entradas y salidas de energía

Descripción	Unidad	Equivalente energético (MJ unidad^{-1})	Referencia
A. Entradas			
Mano de obra	h	1.95	[12]
Operario del tractor	h	1.05	[13]
Tiro animal	h	7.50	[13]
Combustible diesel	l	40.00	[12]
Maquinaria	h	87.90	[14]
Fertilizantes: Nitrógeno	kg	55.40	[12]
Excremento vacuno	kg	0.30	[12]
Semilla de maíz híbrido	kg	100.00	[15]
Semilla de maíz nativo	kg	16.20	[13]
Semilla de calabaza nativa	kg	1.90	[16]
B. Salida			
Grano de maíz	kg	15.31	[13]
Forraje de tallos y hoja de maíz	kg	13.10	[13]
Semilla de calabaza	kg	16.20	[16]
Fruto de calabaza	kg	0.80	[17]

Tabla 2. Coeficientes de emisión de GEI de entradas

Entrada	Unidad	Coeficiente (kg CO_2 unidad^{-1})
Energía incrustada en la maquinaria por la fabricación	MJ	0.071
Diesel	l	2.76
Electricidad	Kwh	0.78
Fertilizante químico		
Nitrógeno	kg	1.3
Fosforo	kg	0.2
Potasio	kg	0.2
Excremento animal	kg	0.126
Biocida		
Herbicida	kg	6.3
Insecticida	kg	5.1
Fungicida	kg	3.9

C. Cálculo de eficiencia energética y de emsiones

Para Para los cálculos de la eficiencia energética y las emisiones de gases de invernadero se usó la metodología de análisis de entradas y salidas de energías culturales o antropogénicas [12]. Para el cálculo de la energía específica de entrada (E_e) se utilizó la ecuación 1:

$$E_e=E_{cb}+E_{ci} \qquad (1)$$

donde: E_{cb} es la energía cultural biológica (MJ ha^{-1}) y E_{ci}, la energía cultural industrial (MJ ha^{-1}). Para el cálculo de E_{cb}, se usó la ecuación 2:

$$E_{cb}=(E_hU_h+E_{ta}U_{ta}+E_{sc}U_{sc}+E_{ae}U_{ae}+E_{cc}U_{cc}+E_{lb}U_{lb})A^{-1} \qquad (2)$$

donde E_h es el equivalente energético de la mano de obra (MJ h^{-1}) ; U_h es el tiempo de trabajo del campesino (h); E_{ta} equivalente energético de tiro animal (MJ h^{-1}); U_{ta} es el tiempo de trabajo de trabajo del animal (h) E_{sc} equivalente energético de semillas criollas (MJ kg^{-1}) ; U_{sc} es el peso de la semilla criolla (kg); E_{ae} es el equivalente energético del abono de excremento (MJ kg^{-1}); U_{ae} es el peso del abono de excremento (kg); E_{cc} equivalente energético de composta comercial (MJ kg^{-1}); U_{cc} es el peso de la composta comercial (kg); E_{lb} equivalente energético de lodo de biogás (MJ kg^{-1}); U_{lb} es el peso de la semilla criolla (kg) y A es la superficie del terreno (ha). Para el cálculo de E_{ci}, se usó la ecuación 3:

$$E_{ci}=(E_mU_m+E_{comb}U_{comb}+E_fU_f+E_{ags}U_{ags}+E_{agl}U_{agl}+E_{el}U_{el}+E_{ia}U_{ia}+E_{si}U_{si})A^{-1} \qquad (3)$$

donde E_m es el equivalente energético por uso de maquinaria (MJ h^{-1}); U_m es el tiempo de trabajo de la maquinaria (h); E_{comb} equivalente energético del combustible consumido en la labranza (MJ l^{-1}); U_{comb} es el consumo de combustible (l); E_f es equivalente energético por la fabricación de fertilizantes (MJ kg^{-1}); U_f es el peso del fertilizante utilizado (kg); E_{ags} es el

equivalente energético por la fabricación de agroquímicos sólidos (MJ kg^{-1}); U_{ags} es el consumo de agroquímicos sólidos (kg); E_{agl} es el equivalente energético por la fabricación de agroquímicos líquidos (MJ l^{-1}); U_{ags} es el consumo de agroquímicos líquidos (l); E_{el} es el equivalente energético de la energía eléctrica usada en la parcela (MJ kWh^{-1}); U_{el} es el consumo de energía eléctrica (kWh); E_{ia} es el equivalente energético de la energía usada en la irrigación (MJ $(m^3)^{-1}$); U_{ia} es el consumo de agua (m^3); E_{si} es el equivalente energético de la energía empleada en la producción industrial de semillas (MJ kg^{-1}) y U_{si} es la semilla industrial empleada en la parcela (kg). En cuanto al cálculo de la salida de energía E_{sal}, se usó la ecuación 4:

$$E_{sal}=(E_pU_p+E_aU_a+E_{fu}U_{fu})A^{-1} \qquad (4)$$

donde E_p es el equivalente energético del peso de las plantas (MJ kg^{-1}); U_p es el producto vegetal de la parcela (kg); E_a es el equivalente energético de los productos animales (MJ kg^{-1}); U_a es el producto animal de la parcela (kg); E_{fu} equivalente energético de los productos e los hongos (MJ kg^{-1}) y U_{fu} es el producto de los hongos (kg). También se calcularon los indicadores energéticos del agroecosistema; la eficiencia del uso de la energía E_{ue}, la productividad energética PE, producción total específica de la parcela P_t, energía específica EE, energía neta EN y rentabilidad energética RE por medio de las ecuaciones 5-10.

$$E_{ue}=E_{sal}/E_e \qquad (5)$$

$$PE=P_t/E_e \qquad (6)$$

$$P_t=(\Sigma SP_i)(A^{-1}) \qquad (7)$$

donde SP es la producción de la planta o animal.

$$EE=E_e/P_t \qquad (8)$$

$$EN=E_{sal}-E_e \qquad (9)$$

$$RE=EN/E_e \qquad (10)$$

Para el cálculo de la emisión específica de gases de efecto invernadero (E_{gi}) de los agroecosistemas [12] se utilizó la ecuación 11:

$$E_{gi}=(C_mK_m+V_{comb}K_{comb}+M_fK_f+M_{aq}K_{aq}+C_{el}K_{el})A^{-1} \qquad (11)$$

donde C_m es el consumo de energía incrustada por uso de maquinaria (MJ); K_m coeficiente de emisión de GI por uso de maquinaria (kg CO_2eq MJ^{-1}); V_{comb} volumen de diésel consumido (l); K_{comb} coeficiente de emisión de GI por diésel consumido (kg CO_2eq l^{-1}); M_f peso del fertilizante aplicado (kg); K_f coeficiente de emisión de GI por fertilizante aplicado (kg CO_2 kg $^{-1}$); M_{aq} peso del agroquímico aplicado (kg); K_{aq} coeficiente de emisión de GI por agroquímico aplicado (kg CO_2 kg^{-1}); C_{el} consumo de energía eléctrica usada (kwh); K_{el} coeficiente de emisión de GI por energía eléctrica usada (kg CO_2 kwh^{-1}). En la Tabla 2 se detallan los coeficientes de emisión de GEI de entradas utilizados [18]. El cálculo de C_m se hizo basado el volumen del diésel consumido multiplicado por un factor de 0.071 (Tabla 2).

D. Localización de las parcelas

La parcela 1 (SM) está en Cuilapam de Guerrero, Valles Centrales, Oaxaca, México; entre los paralelos 16°57' y 17°03' de latitud norte, los meridianos 96°45' y 96°52' de longitud oeste; altitud entre 1 500 y 2 100 m; el suelo es vertisol de textura fina, y el clima es semiseco semicálido con intervalo de temperatura 18 a 22 °C e intervalo de precipitación 600 a 800 mm [19]. La parcela 2 (MI) está en San Pedro Apóstol, Valles Centrales, Oaxaca, México; se ubica en las coordenadas 96º43' de longitud oeste y los 16º44' de latitud norte, a una altura de 1,500 metros sobre el nivel del mar, el suelo es luvisol de textura gruesa y el clima es semiseco semicálido, el intervalo de temperatura promedio de 16 a 22 °C e intervalo de precipitación es de 600 a 800 mm [19].

III. Resultados y discusión

Se identificaron las características de cada parcela en cada agroecosistema (Tabla 3), donde en SM se utilizó semilla de maíz híbrido (13 kg/ha), así como estiércol vacuno (241 ton/ha) y sulfato de amonio (667 kg/ha). En MI se utilizó semilla de maíz nativo (28 kg/ha) y estiércol vacuno (108 ton/ha).

Tabla 3. Características de los agroecosistemas estudiados

	SM	MI
Tamaño del terreno (ha)	0.30	0.71
Ancho de surco (m)	0.60	0.50
Plantas/ha	63400	51600
Cultivos	Maíz híbrido	Maíz nativo y calabaza nativa
Tipo de labranza	Mecanizada con tractor	Tracción animal con yunta de bueyes y mano de obra
Tipo de riego	Temporal	Temporal
Fertilización	Estiércol de bovino y sulfato de amonio	Estiércol de bovino
Control físico de maleza	Ninguno	Corte manual

Los resultados de los cálculos de las entradas y salidas de energía (Tabla 4) muestran que en SM la entrada total específica de energía fue de 215920.67 MJ/ha, y tuvo su origen principalmente en el combustible diésel (48%), el abono de excremento vacuno (33%) y el fertilizante nitrogenado (17%). En MI la entrada total específica de energía fue de 35695.35 MJ/ha, y tuvo su origen principalmente en el abono de excremento vacuno (96%), y un 4% repartido entre el trabajo manual, tiro animal y la semilla de maíz nativo.

Tabla 4. Entrada y salida de energía de los agroecosistemas

	SM	MI
	Equivalencia MJ/ha	Equivalencia MJ/ha
Entrada de energía		
Uso de Maquinaria	1172.00	0.00
Diesel	104000.00	0.00
Operario del tractor	21.00	0.00
Fertilizante Nitrógeno	36933.33	0.00
Trabajo manual	78.00	670.14
Tiro animal	0.00	2070.42
Semilla de maíz híbrido	1333.33	0.00
Semilla de maíz nativo	0.00	456.34
Semilla de Calabaza nativa	0.00	32.11
Abono de excremento vacuno	72383.00	32466.34
E_e	215920.67	35695.35
Salida de energía		
Grano de maíz	81000.00	18253.52
Forraje de maíz	209905.67	170853.52
Fruto de Calabaza	0	1126.76
Semilla de Calabaza	0	176.62
E_{sal}	290905.67	190410.423

En cuanto a los indicadores energéticos (Tabla 5) la producción específica (PE) de SM es mayor en un 25,5% que la correspondiente a MI, pero este último tiene mayor eficiencia del uso de la energía (E_{ue}) en un 74.7%, lo que indica un mejor aprovechamiento de la energía en MI. En lo referente a la energía específica (EE) y energía neta (EN) los resultados de los cálculos muestran que hubo un mejor aprovechamiento de la energía en MI. Finalmente existe una clara diferencia en cuanto a la rentabilidad energética (RE) a favor de MI puesto que SM tiene una RE que sólo alcanza un 8% del valor de la RE de MI. La eficiencia del uso de la energía E_{eu} fue más alta en MI con respecto a SM, lo que concuerda con los resultados obtenidos por Ruiz-Vega et al. [20].

Tabla 5. Indicadores energéticos de los agroecosistemas

	SM	MI
Producción específica, P_t (kg/ha)	21023.330	15670.423
Productividad energética, *PE* (kg/MJ)	0.097	0.439
Energía específica, *EE* (MJ/kg)	10.271	2.278
Energía neta, *EN* (MJ/ha)	74985.000	154715.070
Rentabilidad energética, *RE*	0.347	4.334
Eficiencia del uso de la energía, E_{ue}	1.347	5.334

En cuanto a las emisiones específicas de GEI (Tabla 6), en MI las emisiones tuvieron su origen en el abono del excremento mientras que en SM las emisiones específicas de GEI fueron debidas al diésel consumido por la maquinaria (19%), uso de la maquinaria (1%), fertilizante nitrogenado aplicado (2%) y el abono de excremento vacuno (78%). Las emisiones específicas de GEI de MI tuvieron una magnitud de 35% que las respectivas de SM. En los dos sistemas la mayor fuente de emisión de GEI fue el excremento vacuno.

Tabla 6. Emisiones de gases de efecto invernadero de los agrecosistemas

	SM kg CO_{2eq}/ha	MI kg CO_{2eq}/ha
Combustión de diésel	7176.000	0.000
Uso de la maquinaria	509.496	0.000
Fertilizante nitrogenado	866.667	0.000
Excremento vacuno	30400.860	13635.862
Emisión específica de gases de efecto invernadero (kg CO_{2eq}/ha)	38953.023	13635.862

IV. Conclusiones

MI fue más eficiente energéticamente que SM puesto que en el primero solamente el excremento vacuno implica una gran entrada de energía mientras que en el último el gasto energético es alto debido a la utilización de excremento vacuno, fertilizante nitrogenado y combustible diésel. También MI proporciona una mejor dieta al campesino debido a la mayor variedad de cultivos.

Con respecto a la generación de gases de efecto invernadero, MI tuvo una E_{gi} menor porque la única fuente de estos gases es el excremento vacuno mientras que en SM las fuentes directas de emisión son el excremento vacuno, los fertilizantes nitrogenados y el combustible diésel y en forma indirecta la emisión de estos gases se da por el uso de la maquinaria.

Referencias

[1] Planeación agrícola Nacional 2017-2030. SAGARPA, México.

[2] Smith, S. and Kurtz, B. 2015. Why do US Corn Yields Increase? The contributions of Genetics, Agronomy and Policy Instruments. AgBioForum, 18(3): 297-302.

[3] Crow, J.F. 1998. 90 years ago: The beginning of Hybrid Maize. Genetics 148: 923923-928.

[4] Lanz, B., Dietz, S. and Swanson, T. 2018. The expansion of Modern Agriculture and Global Biodiversity Decline: An integrated Assessment. Ecological Economics 144(2018) 260-277.

[5] Rohila, A.K., Maan, D., Kumar, A. and Kumar, K. 2017. Impact of agricultural practices on Environment. Asian Jr. of Microbiol. Env. Sc. Vol. 19, No. (2) 145-148.

[6] Parton, W.J., Gutmann, M.P., Merchant, E.R., Hartman, M.D., Adler, P.R., McNeal, F.M. and Lutz, S.M. 2015. Measuring and mitigating

agricultural greenhouse gas production in the US Great Plains, 1870-2000. PNAS August 3, 2015 E4681-E4688.

[7] Lozada-Aranda, M., Rojas-Barrera, I., Mastretta-Yanes, A., Ponce-Mendoza, A., Burgeff, C., Orjuela, M.A. y Oliveros-Galindo, O. 2017. Las milpas de México. Oikos=, No. 17, of the green Revolution and prospects for the future. Food Review International, 1(1), 1-25.

[8] Pinstrup-Andersen, P. and Hazell, P.B.R. 1985. The impact of the green Revolution and prospects for the future. Food Review International, 1(1), 1-25.

[9] Woods, J., Williams, A., Hughes, J.K., Black, M. and Murphy, R. 2010. Energy and the food system. Phil. Trans. R. Soc. B 265, 2991-3006.

[10] Tegtmeier, E.M. and Duffy, M.D. 2004. External costs of agricultural production in the United States. International Journal of agricultural Sustainability, Vol. 2, No.1.

[11] Vásquez-Cruz, M.A., Castañeda-Hidalgo, E., Lozano-Trejo, S., Pérez-León, M.I., Santiago-Martínez, G.M. y Robles-Pérez, C. (2017). Caracterización de sistemas de cultivo de maíz en regiones del Estado de Oaxaca. Revista Mexicana de Agroecosistemas. 4(1): 24-37.

[12] Pishgar-Komleh, S.H., Omid, M. and Davoud, H.M. 2013. On the study of energy use and GHG (greenhouse gas) emissions in greenhouse cucumber production in Yazd province. Energy 59, 63-71.

[13] Guevara-Hernández, F., Rodríguez-Larramendi, L.A., Hernández-Ramos, M.A., Fonseca-Flores, M.A., Pinto-Ruiz, R. y Ryes-Muro, L. 2015. Eficiencia energética y económica del cultivo del maíz en la zona de amortiguamiento de la Reserva de la Biósfera "La Sepultura", Chiapas, México. Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas Vol. 6, Núm.8, 1929-1941.

[14] Banaeian, N. and Zangeneh, M. 2011. Study on energy efficiency in corn production of Iran. Energy 36, 5394-5402.

[15] Taki, M., Mobtaker, H.G. and Monjezi, N. 2012. Energy input-output modeling and economical analyze for corn grain production in Iran. Agriculture 52, 11500-11505.

[16] Azarpour E, Afshin S. M., Moraditochaee M., Reza H. B. 2013. Evaluation greenhouse gases and energy of pumpkin production in north of Iran. International Journal of Biosciences. Vol. 3, No. 8, p. 182-190.

[17] Montesano, D., Blasi, F., Simonetti, M.S., Santini, A. and Cossignani, L. 2018. Chemical and Nitritional Characterization of Seed Oil from Cucurbita máxima L. (var. Berrettina) Pumpkin. Foods 2018, 7,30.

[18] Mondani, F., Aleagha, S., Khoramivafa, M. and Ghobadi, R. 2017. Evaluation of greenhouse gases emission based on energy consumption in wheat Agroecosystems. Energy Reports 3 (2017) 37-45.

[19] INEGI, 2008. Prontuario de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos.

[20] Ruiz-Vega, J., Mena-Mesa, N., Diego-Nava, F. and Herrera-Suárez, M. 2015. Productivity and energy efficiency of three tillage systems for maize (*Zea mayz L.*) production. Revista Facultad de Ingeniería, No. 76, pp. 66-72.

Herramienta computacional para la planeación energética

*M.A. Martínez Quintana, C. Martín del Campo Márquez, G. Cruz Mendoza

Unidad de Planeación Energética, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 04510, México.

*ing.marco.mtz1991@gmail.com

***Resumen*— En este artículo se presenta una herramienta computacional capaz de integrar las actividades que conlleva la planeación de un sistema eléctrico, minimizando el costo del balance de oferta y demanda de energía en las diferentes regiones del país, tomando en cuenta restricciones como la disponibilidad de recursos energéticos, las capacidades de transmisión entre regiones, las metas de energía limpia, los planes de adición y retiro de infraestructura planeados, entre otros, y así poder armar diversos escenarios de estudio para tomar una mejor decisión. Además, se muestra el modelo matemático que sustenta esta herramienta computacional, así como el ejemplo de resultados que pueden generarse con la misma.**

Keywords—Planeación Energética; Optimización; Planes de Expansión; Herramienta computacional; Software

I. Introducción

Hoy en día, México está pasando por una transición energética en la cual tiene que decidir cómo va a manejar la adición de infraestructura energética para cubrir su demanda de años futuros, esto con el fin de cumplir con lo estipulado en el acuerdo de París, el cual nos dice que hay que disminuir las emisiones de CO_2 para no rebasar los 1.5 °C de aumento en la temperatura del planeta.

Para ello, la planeación energética juega un papel muy importante a la hora de adicionar nueva infraestructura[5], ya que contempla diversas actividades, como lo son el análisis económico, el análisis de la demanda de energía, la evaluación de recursos energéticos y la caracterización de las tecnologías energéticas, con lo cual generamos las bases de datos para realizar un análisis integrado en el que se optimizan los balances de oferta y demanda tomando en cuenta el impacto económico, social y ambiental, siempre con un enfoque sustentable.[2] Y así poder mostrar los resultados de esta optimización a los tomadores de decisiones para poder generar y/o evaluar política pública y normativas, así como decidir cuál es la mejor estrategia energética a largo plazo que se debe llevar a cabo. Una representación de este proceso se ilustra en la Fig. 1.

Fig. 1 Esquema de actividades de la planeación energética [1]

II. Diseño de la Herramienta Computacional

Derivado de lo anterior se decidió construir una herramienta computacional que busca satisfacer la demanda de energía de años fututos bajo los siguientes objetivos [3]:

- Buscar la nueva adición de infraestructura para satisfacer la demanda de energía de cada año.
- Realizar el despacho horario óptimo por región utilizando los enlaces de transmisión entre regiones.
- Agregar de manera dinámica tecnologías, regiones y enlaces de transmisión entre las mismas.
- Tener la flexibilidad de elección del número de años a optimizar.
- Limitar la adición de infraestructura de cada tecnología tomando en cuenta la región en la que se pretende instalar.
- Agregar adiciones de capacidad exógenas (adiciones fijas) y retiros de capacidad exógenos (retiros fijos) durante el horizonte de planeación a optimizar.
- Limitar la capacidad de los enlaces de transmisión entre regiones.
- Agregar metas de generación de energía limpia a los escenarios propuestos.

Con lo cual se propuso el siguiente modelo matemático de optimización basado en programación lineal.

III. Modelo Matemático

Tomando en cuenta que se quiere minimizar el costo del balance de oferta y demanda de energía haciendo un despacho y adición de infraestructura óptimo, se construyó la siguiente función objetivo:

$$Min\ Z = \sum_{r=1}^{R}\sum_{t=1}^{T}\sum_{i=1}^{I} c_{r,t,i}\, x_{r,t,i} \qquad (1)$$

Sujeto a las siguientes restricciones:

$$\sum_{r=1}^{R}\sum_{t=1}^{T}\sum_{i=1}^{I} x_{r,t,i} = \sum_{r=1}^{R}\sum_{i=1}^{I} Demanda_{r,i} \qquad Satisfacer\ la\ demanda\ horaria\ por\ región\ (2)$$

$$x_{r,t,i} \le fd_{r,t,i} * Cap_{r,t} \qquad Manejo\ de\ topes\ de\ generación\ (3)$$

$$x_{r,t,i} \le fd_{r,t,i} * TC_{r,t} \qquad Manejo\ de\ topes\ de\ instalación\ de\ capacidad\ (4)$$

$$\sum_{r=et}^{R}\sum_{t=1}^{T}\sum_{i=1}^{I} x_{r,t,i} \le TET \qquad Manejo\ de\ topes\ de\ enlaces\ de\ transmisión\ (5)$$

$$\sum_{r=1}^{R}\sum_{t=el}^{T} x_{r,t} \ge \%El \sum_{r=1}^{R}\sum_{t=1}^{T} x_{r,t} \qquad Manejo\ del\ \%\ de\ energía\ límpia\ (6)$$

$$x_{r,t} \ge 0 \qquad No\ negatividad\ (7)$$

Donde:

Z es el costo anual total de la optimización en millones de dólares

$c_{r,t,i}$ es el costo de despacho de energía o costo de instalación de nueva capacidad o costo de transmisión de energía por tecnología en cada región dependiendo de la variable de decisión que lo esté multiplicando

$x_{r,t,i}$ es la energía despachada o la capacidad instalada o la energía transmitida por tecnología en cada región cada hora

$Demanda_{i,r}$ es la demanda en cada región por hora

$fd_{r,t}$ es el factor de disponibilidad de cada tecnología en cada región cada hora

$Cap_{r,t}$ es la capacidad de cada tecnología en cada region

$TC_{t,r}$ es el tope de adición de capacidad de cada tecnología en cada region

TET es el tope de capacidad del enlace de transmisión entre regiones

$\%El$ es el porcentaje de energía limpia

IV. Modelo Computacional

Una vez planteado el modelo de optimización en su forma matemática, se desarrolló el modelo computacional en Matlab (ver Fig. 2) para poder probarlo y construir escenarios que les permitan a los tomadores de decisión comparar diversas alternativas de desarrollo energético.

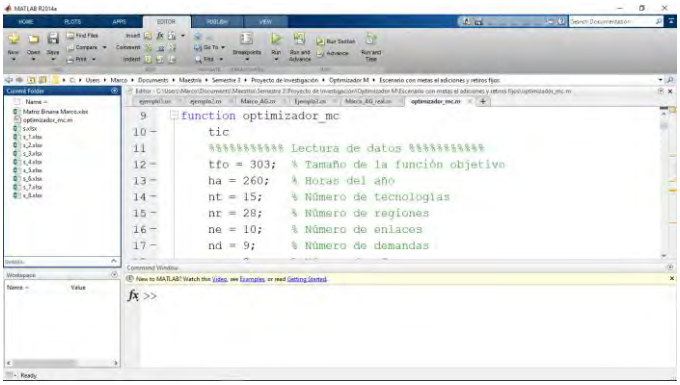


Fig. 2 Herramienta computacional codificada en Matlab

Ya creado el modelo de optimización, para poder darle dinamismo a la adición de nuevas regiones y tecnologías, se propuso realizar un preparador de matrices, el cual construye el modelo matemático de forma dinámica a través de una matriz de configuración, la cual nos indica qué tecnologías hay en cada región y así poder encontrar las variables de decisión asociadas como se muestra en la Fig. 3 con lo que se obtiene la dimensión de la función objetivo.

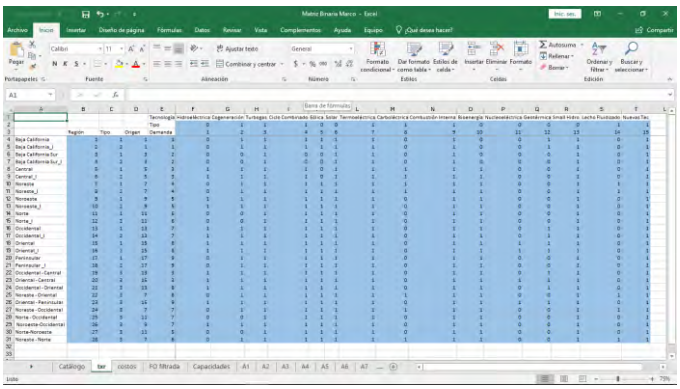


Fig. 3 Hoja de configuración de tecnologías por region

Como se puede apreciar en la Fig. 3 se tienen columnas y renglones con un número que identifica lo siguiente:

- Región: lista consecutiva de identificadores de regiones (1 a 28, según la descripción de la Fig. 4. En el ejemplo se consideran 9 regiones de operación, 9 regiones de instalación y 10 regiones de transmisión)
- Tipo de región
  - Despacho: 1
  - Instalación: 2
  - Transmisión: 3
- Origen: Región origen de producción de energía (identificador)
- Destino: Región destino de consumo de energía (identificador)
- Tecnología de producción de energía (En el ejemplo se muestran 14 identificadores de tecnologías)
- Tipo de tecnología de producción

- Limpia: 0
- Convencional: 1

Estos números o identificadores se agregan en la hoja Catálogo como se muestra en la Fig. 4 para armar la configuración del sistema.

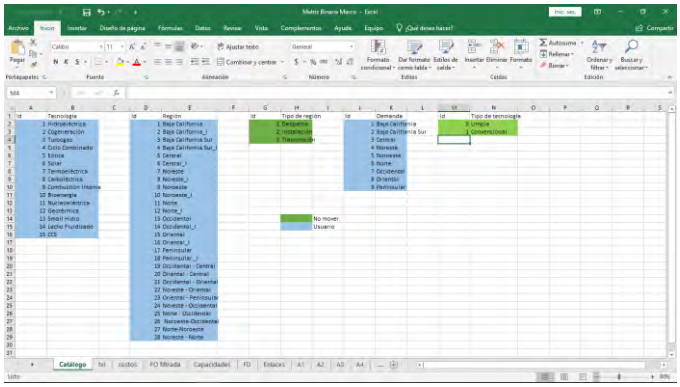


Fig. 4 Hoja de catálogo con identificadores para el optimizador

Otras hojas importantes a llenar son las hojas de Costos, Capacidad, Adiciones, Retiros, Enlaces de Transmisión, Factores de Disponibilidad y Metas de Energía Limpia las cuales son llenadas con sus respectivos datos, pero filtrados según nuestra hoja de configuración binaria explicada anteriormente.
El procesamiento de estas matrices y la resolución de la función objetivo bajo las restricciones dadas están codificadas en Matlab como se muestra en la Fig. 5.

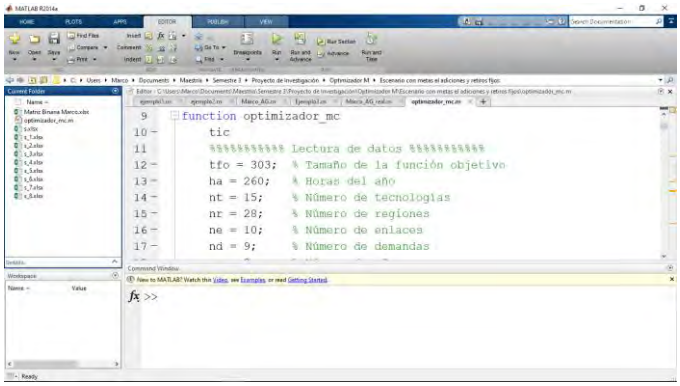


Fig. 5 Herramienta computacional en Matlab

Una vez terminada la optimización, el programa da como resultado un archivo de Microsoft Excel con los resultados de adiciones de capacidad propuestos por el optimizador, así como el despacho óptimo horario de cada año (ver Fig. 6), el cual muestra el uso de tecnologías para satisfacer la demanda en cada región cada hora.

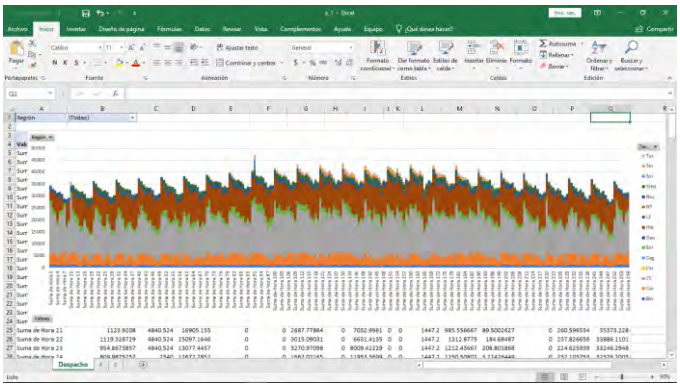


Fig. 6 Resultados del Optimizador – Despacho Horario

Además, la pestaña despacho está formada por una tabla y grafico dinámico, por lo cual el usuario puede hacer desde esta pestaña análisis de horas específicas, regiones específicas, líneas de transmisión, tecnologías específicas, entre otros.

Con lo anterior el tomador de decisiones puede armar escenarios para analizar el sistema eléctrico, con el fin de tomar la mejor decisión.

V. Resultados

Para mostrar el uso del optimizador se corrieron los siguientes escenarios:

- Escenario Libre: Satisfacer la demanda de energía del año 2020, tomando como año base el 2018, sin adiciones y retiros fijos y sin metas de energía limpia.
- Escenario con Metas de Energía Limpia: Satisfacer la demanda de energía del año 2020, tomando como año base el 2018, sin adiciones y retiros fijos, pero con metas de energía limpia, en este caso para el año 2020 se tiene una meta del 28% de generación con energía limpia.

Los resultados obtenidos de este análisis son que para el escenario libre no se requiere de adiciones de infraestructura para satisfacer la demanda del año 2020, mientras que para el escenario con metas de energía limpia sí se requiere adicionar nueva infraestructura para poder satisfacer la demanda del año 2020 como se muestra en la Fig. 7.

Fig. 7 Adiciones propuestas por el optimizador para el año 2020 en el escenario con metas de energía limpia

VI. Conclusiones

Como se mostró a lo largo de este artículo, esta herramienta computacional es muy poderosa para los tomadores de decisión en la planeación energética a largo plazo, debido a que pueden analizar diversos escenarios de expansión energética como en el ejemplo mostrado, en el cual uno de los escenarios no tiene restricciones, mientras que el otro cumple con las metas de energía limpia para ir acorde al acuerdo de París el cual trata de disminuir las emisiones de CO_2 y con ello disminuir el calentamiento global. En este último escenario el optimizador propone instalar nueva infraestructura de generación de energía limpia para poder satisfacer la demanda.

Otro aspecto importante de esta herramienta computacional es el dinamismo con el que cuenta para poder modelar sistemas eléctricos de forma sencilla, esto gracias a su matriz de configuración binaria, la cual es procesada mediante el software hecho en Matlab para crear la función objetivo con el tamaño adecuado del sistema y sus respectivas restricciones.

Por último, esta herramienta computacional es utilizada por la UPE de la UNAM [4] para realizar análisis de expansión del sistema eléctrico mexicano y sigue perfeccionándose para ser una herramienta líder en el sector energético a nivel internacional.

Referencias

[1] Martínez Quintana Marco Antonio, Sistema de Modelación Integral del Sector Energético, 2015, Consultado en: http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/8651/Informe.pdf?sequence=1

[2] Martín Del Campo Márquez Cecilia, Martínez Quintana Marco Antonio, "Gestión de Conocimiento en un Sistema de Planeación Energética", Segundo Simposio Internacional sobre Educación, Capacitación, extensión y Gestión del Conocimiento en Tecnología Nuclear, Buenos Aires, Argentina, Noviembre 2017

[3] Martínez Quintana Marco Antonio, Análisis, diseño y desarrollo de software para la planeación energética en México, 2019, Consultado en: http://132.248.9.195/ptd2019/junio/0789983/Index.html

[4] UPE - Unidad de Planeación Energética de la UNAM, Mayo 2019, Consultado en: http://upe-unam.com/

[5] Martín Del Campo Márquez Cecilia, et al. "Informe Técnico del Proyecto SIMISE: Reporte de inclusión de energías renovables" (Cuarto Entregable, Abril 2015).

Estimación del monto de energía en el transporte para el año 2030 en México y posibles sustitutos de combustible fósil

J. I. Johnson-Santander
Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas
Universidad Autónoma del Estado de Morelos
Cuernavaca, México
jordan.johnsonsan@uaem.edu.mx

R. J. Romero
Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas
Universidad Autónoma del Estado de Morelos
Cuernavaca, México
rosenberg@uaem.mx

***Resumen*— El aumento de la urbanización y la industrialización han llevado a un crecimiento descontrolado en la demanda de transporte, junto con una concentración de vehículos en las ciudades metropolitanas. En el año 2014 el transporte representó en México 35% de las emisiones de dióxido de carbono asociadas a la producción y uso de la energía. Este artículo presenta con base en datos históricos una estimación del monto energético en el transporte para el año 2030 de dicho sector.**

En este artículo se analiza la sustitución de combustible en este sector como medida de mitigación. El gas natural está ganando interés como combustible de transporte en todo el mundo, con más de 19 millones de vehículos de gas natural en la operación.

Keywords*— *Transporte; Combustibles fósiles; combustibles alternos; México.

I. INTRODUCCIÓN

El sector transporte es un gran consumidor energético y uno de los mayores emisores de dióxido de carbono (CO_2) tanto en México como en el mundo; las circunstancias obligan a los transportistas a considerar otro energético no sólo por la defensa de la salud y el ambiente, también para evitar las restricciones de circulación [1].

El consumo energético del sector transporte procede fundamentalmente de los combustibles fósiles y está asociado con los principales impactos negativos del transporte: cambio climático, contaminación atmosférica y problemas de salud. De hecho, en los años recientes la evidencia empírica ha abordado cada vez más las diversas consecuencias ambientales del consumo de gasolinas, en particular respecto a las emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI). Esto ha conducido a desarrollar distintas estrategias y medidas a fin de reducir el nivel de emisiones de GEI [2].

Como medida de mitigación a los contaminantes del aire, el sector transporte ha probado implementar combustibles alternativos a la gasolina y diesel, por ejemplo, GLP, propano, bio-diesel, de hidrógeno; sin embargo, en este documento se propone un análisis del uso del Gas Natural Comprimido (GNC) o Gas Natural Vehicular (GNV) ya que actualmente está teniendo un excelente recibimiento a nivel mundial, de esta manera viendo implementado ampliamente en grandes urbes. Nueva Delhi es el caso más sonado de las urbes que adoptaron al GNC como combustible, siendo una ciudad tan sobre poblada, el crecimiento del parque vehicular y de las emisiones de contaminantes era muy rápido; fue modificado por el Tribunal Supremo de la India para utilizar GNC, la mayoría de ellos se introdujeron dentro de los primeros 20 meses, actualmente tiene el mayor sistema de transporte público de GNC como combustible en el mundo [3].

II. ANTECEDENTES

El uso de GNC como combustible vehicular se propuso a principios de 1930 en Italia [3], pero el primer reto que experimentó fue en los años 1970, cuando los precios del petróleo subieron durante finales de 1970 y principios de 1980, el mercado de vehículos de GNC se hizo más atractivo. Sin embargo, el período posterior hasta 2000, con precios menores del petróleo ha hecho que sea difícil competir como combustible vehicular para el GNC. Después de 2000, los precios del petróleo subieron una vez más y debido a esto los vehículos de GNC tiene la oportunidad de demostrar que es un combustible sustentable. Desde ese momento, los vehículos de gas natural han entrado y salido del mercado de transporte de varios países/regiones en diferentes momentos, con el avance de la tecnología [4].

El Origen de los vehículos a gas natural con rutas motores de GNC ocurre en Italia. Se observó el primer vehículo de gas natural usando un recipiente de gas a presión en Italia 1936, pero el primer periodo prometedor que observa este combustible data de 1970, cuando el GNC fue reconocido como combustible barato y estable después de la crisis del petróleo.

III. Metodología

Para poder realizar una propuesta de sustitución de combustible fósil para vehículos de pasajeros se ha propuesto la siguiente metodología:

A. Datos históricos del transporte que puede ser modificable con combustibles alternos

En 2016, la Agencia Internacional de Energía (IEA por sus siglas en inglés) reporto un consumo energético en México de 52.9 Mtoe por parte del sector transporte, representando 43.5% del consumo energético total de la nación [1]; para este sector su mayor aportador es el subsector autotransporte con 90.6% para el mismo año y a su vez el combustible de mayor uso en este es la gasolina con 71.7% seguido por el diesel con 25.5% [6].

Mirando en retrospectiva, en el año 1974 el sector transporte en México consumía 13.4 Mtoe, en 1988, 24.8 Mtoe, para el 2002, 37.2 Mtoe, hasta llegar a los 52.9 Mtoe actuales, teniendo un incremento de 294.78%, en gran medida debido al constante aumento en la cantidad de automóviles y a la ausencia de cultura vial.

B. Cuantificación de emisiones asociadas al transporte

En 2014, el transporte reportó en México 35.1% de las emisiones de CO_2 totales de la nación, siendo equivalentes a 168.67 Mtoe de CO_2. Colocando a este sector como el segundo mayor emisor de CO_2, de bajo del sector producción de electricidad y calefacción con 44.1% [7]. En anteriores años el transporte mexicano reportó 27.32 Mtoe de CO_2 en 1966, 99.61 Mtoe de CO_2 en 1982 y 110.84 Mtoe de CO_2 en 1998.

En el estado de Morelos, para el mismo año, el mayor aportador de CO es el sector transporte aportando 69.82% (99,545 t), también podemos ver la concentración del aire, SO2 con 461 t, NO_X, 18,400 t, NH_3, 138 t, PM_{10}, 1,015 t y $PM_{2.5}$, 928 t [8].

La necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y en particular de CO_2 ha llevado al sector transporte a la utilización de combustibles alternativos a la gasolina y el diesel, por ejemplo, GLP, propano, bio-diesel, de hidrógeno, de combustible.

A pesar de las medidas empleadas por el gobierno para reducir la cantidad de gases contaminantes emitidos a la atmósfera, los resultados obtenidos aun no son los óptimos.

C. Caso de studio

En 2014, en el estado de Morelos circulaban 539 mil los vehículos [9], sin considerar el transporte que atraviesa el estado para transitar hacia otros destinos y que se abastece de combustible en estaciones de servicio ubicadas dentro de Morelos, o los vehículos con placa de otros estados que arriban al estado como destino turístico u otra actividad. La distribución de estos vehículos por municipio muestra a Cuernavaca concentrando el 34% del total de la flota a nivel estatal, seguido por Jiutepec, 13% y Cuautla, 11%, que en conjunto estos municipios concentran el 58% del total de la flota vehicular estatal. El resto (42%) se distribuye en los 30 municipios restantes [8].

Tomando en cuenta el tiempo en movimiento diariamente, sin lugar a duda, el transporte público es un excelente candidato para un posible cambio de combustible, con respecto a la homogeneidad del combustible usado para alimentar los vehículos, resulta un análisis más preciso al evaluar únicamente al transporte público sin horario fijo (taxis).

En el año 2017 se contaban con 24 mil vehículos registrados en el estado, destinados al transporte público (automóviles, camiones de pasajeros, camionetas y camiones de carga), siendo 17,800 automóviles [9], las emisiones de este subsector más importantes son de CO, 5200 t anuales; en voz de concesionarios que llevan aproximadamente 10 años dedicados al servicio público de transporte, señalan que el uso ronda entre 11 y 15 horas diarias, cubriendo de este modo un recorrido de 300 a 330 km.

D. Propuesta de combustibles potenciales

Una propuesta de substitución para la gasolina es el Gas Natural, también es de origen fósil, sin embargo, es un combustible con menores emisiones, comparado con la gasolina y el diesel. [10]. El ahorro en el costo de utilización ahorra a la fecha el 50% de los costos de operación. Una ventaja en materia medioambiental es la reducción de emisiones con azufre, óxidos sulfurosos, óxidos nitrosos y rebaja en más de un 25% las emisiones de CO_2 con respecto al equivalente de gasolina o diesel [1].

El gas natural utilizado en vehículos es el mismo gas natural que se utiliza en el sector doméstico para cocinar y calentar. El GNC se produce mediante la compresión del gas natural convencional (que se compone principalmente de metano - CH_4) a menos del 1% del volumen que ocupa a la presión atmosférica estándar. Se almacena y distribuye en un recipiente rígido a una presión de 200 - 248 bar (2900 - 3600 psi), generalmente cilíndrico metálico [4]. *Tabla 1* representa la comparación entre las propiedades fisicoquímicas de GNC y gasolina.

Tabla 1 Propiedades fisicoquímicas de GNC vs gasolina [4]

Propiedades	*GNC*	*Gasolina*
Octanos	120 -130	85 - 95
Masa molar (kg/mol)	17.3	109
Masa estequiométrica (A/F) s	17.2	14.7
Densidad de mezcla estequiométrica (kg/m3)	1.25	1.42
L.H.V. (MJ/kg)	47.5	43.5
L.H.V. de mezcla estequiométrica (MJ/kg)	2.62	2.85
Energía de combustión (MJ/m3)	24.6	42.7
Límite de inflamabilidad en el aire (% vol en aire)	4.3 - 15.2	1.4 - 7.6
Velocidad de propagación de la llama (m/s)	0.41	0.5
Temperatura de llama adiabática (°C)	1890	2150
Temperatura de autoignición (°C)	540	258
Índice de Wobbe (MJ/m3)	51 - 58	-

El gas natural se está convirtiendo en uno de los recursos más importantes de energía y en la actualidad comparte el 31.2% del consumo primario mundial [1]. Según ha informado Cedigaz [11], las reservas de gas natural mundiales probadas son 7080.3 TCF en 1 de enero de 2014, que se correlaciona con más de 60 años de suministro en los niveles de consumo anuales actuales de 118.20 TCF [12].

El sector transporte ha probado implementar combustibles alternativos, por ejemplo, LPG, propano, bio-diesel, de hidrógeno, de combustible. Fuera de los antes mencionados; el Gas Natural Comprimido (GNC) es el que está cumpliendo con las necesidades máximas de los países en todo el mundo, que quieren cambiar a combustibles alternativos [13]. GNC ha sido considerada como una de las mejores soluciones para la sustitución de combustibles fósiles debido a su naturaleza inherente de combustión limpia [14]. Ahora se ha reconocido en todo el mundo como combustible ecológico [15]. Las siguientes son las principales características fisicoquímicas que conducen a un mayor interés de utilizar gas natural como combustible para el transporte:

- Amplia disponibilidad.
- Respetuoso del medio ambiente.
- Compatibilidad con motores convencionales.
- Bajo costo de operación.

E. Evaluación teórica de emisiones de CO_2 asociadas a combustibles.

La mezcla estequiométrica indica las unidades de aire que precisa una unidad de carburante para combustionar completamente. Su cálculo se determina a partir de la reacción estequiométrica de combustión, ésta nos indica la cantidad de oxígeno que se necesita para quemar todo el combustible y a partir del oxígeno se determina la cantidad de aire equivalente.

Por medio de la estequiometría, podemos ver los componentes resultantes de la combustión, en este caso, nos interesa la cantidad de CO_2 resultante de la combustión.

Gasolina

Para la gasolina hay más de una mezcla estequiométrica, empezando desde C_8H_{18} hasta $C_{12}H_{26}$:

$$C_8+H_{18}+25O_2 \rightarrow 8CO_2+9H_2O+\Delta H_G \quad (1)$$

$$C_{12}+H_{26}+37O_2 \rightarrow 12CO_2+13H_2O+\Delta H_G \quad (2)$$

GNC

$$CH_4+2O_2 \rightarrow CO_2+2H_2O+\Delta H_N \quad (3)$$

Donde ΔH_G corresponde a gasolina y ΔH_N corresponde a gas natural propuesto.

F. Estimación de reducción de contaminantes por sustitución de combustible

El uso de GNC como combustible de transporte está asociado con un número potencial de beneficios para el medio ambiente, en particular las emisiones de aire y ruido. Una serie de estudios internacionales demuestran que el GNC puede reducir las emisiones en el transporte. En Nueva Delhi (capital de India y quinta ciudad con la mayor densidad de población del mundo), todo el transporte público por carretera se cambió de vehículos de diesel y gasolina a GNC en 2002 [4].

Fig. 1 Después de la aplicación de GNC, las concentraciones de CO y SO_2 desarrollan una tendencia decreciente, mientras que el NO_X concentración aumentó. La explicación para el aumento de NO_X concentración está relacionada con el aumento significativo en el número total de vehículos cada año en Nueva Delhi y con la mayor temperatura de ignición del GNC (540°C) en comparación con la de diesel (232-282°C). A una temperatura tan alta, más nitrógeno del aire se comprime y reacciona con el oxígeno en la cámara de combustión de vehículos GNC y por lo tanto produce más NO_X.

Una disminución en la concentración media anual de partículas como lo son materia particular suspendida (SPM) y materia particular (PM_{10}) fue observado en 2001 relacionados con la ejecución de GNC, pero muestra un aumento en los años siguientes. Y por lo tanto la concentración de partículas no sólo está relacionada con la contaminación vehicular, sino también con industrias de pequeña escala, la quema de carbón nacional, las centrales térmicas y las fuentes naturales, la tormenta de polvo del desierto de Thar, en el vecino estado de Rajasthan durante el pre-periodo monzón.

El problema de la SPM es más aguda durante la temporada de verano debido a las condiciones locales polvorientas, a pesar de que cae de forma significativa durante el monzón de carga atmosférica. Durante las temporadas de invierno, la temperatura ambiente baja, menor profundidad de mezcla, condición inversión de la temperatura y un mayor consumo de combustible agravan los problemas de contaminación.

Vehículos propulsados a GNC emiten 85% menos de NO_X, 70% menos reactivos de hidrocarburos (HC) y 74% menos de CO de los vehículos similares de gasolina. La comparación de la concentración media anual de CO y SO_2, antes y después de la aplicación de GNC, muestra reducción de aproximadamente el 50% de estos contaminantes en el aire de Nueva Delhi, a

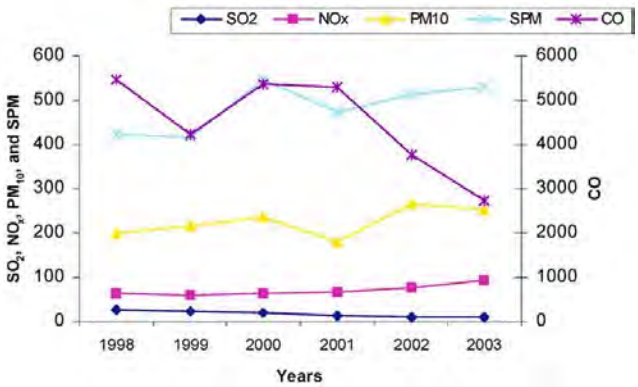


Fig. 1 Variación de la concentración media anual de contaminantes en Nueva Delhi [3].

excepción de NO_X, lo que muestra un aumento de 10 a 20% en los años posteriores. El aumento gradual en el número total de vehículos automotores contribuye al aumento de NO_X, PM_{10} y SPM [3].

IV. Resultados y Discución

Calculando una proyección de consumo de transporte en México con base en datos históricos, para el 2030 estaríamos consumiendo entre 58 y 68.4 Mtoe de derivados de petróleo y emitiendo entre 184 y 229.4 Mtoe de CO_2 solo del sector transporte.

Con base a la mezcla estequiométrica de ambos combustibles y al caso de estudio antes analizado, considerando que la mezcla de gasolina sea una cadena alifática, el GNC emite 8 veces menos CO_2, (ver ecuaciones 1 y 3), sin ser lineal, ya que el GNC tiene una aportación de ΔH 1.74 veces menor; de esta manera, es 4.59 veces menor la cantidad de CO_2 la que se emite con el GNC. De este modo, si se implementa el cambio de gasolina a GNC, para el 2030 estaríamos consumiendo entre 14.5 y 17.1 Mtoe de GNC y emitiendo entre 46.00 y 57.35 Mton de CO_2 solo del sector transporte.

V. Conclusiones

En este trabajo se analizó la posibilidad de sustituir el combustible de gasolina por GNC en una parte del sector transporte en México. Con base en la experiencia de Nueva Delhi, se ha calculado la energía proyectada necesaria en el 2030 para el sector transporte y se ha cuantificado con GNC con una reducción en la emisión de CO_2 y otros gases contaminantes a niveles del orden de 51.7 Mton para un total energético de 63Mtoe.

Referencias

[1] International Energy Agency, www.iea.org

[2] Reyes, O., Escalante, R., & Matas, A. (2010). La demanda de gasolinas en México: Efectos y alternativas ante el cambio climático. Economía: teoría y práctica, (32), 83-111.

[3] Ravindra, K., Wauters, E., Tyagi, S. K., Mor, S., & Van Grieken, R. (2006). Assessment of air quality after the implementation of compressed natural gas (CNG) as fuel in public transport in Delhi, India. Environmental monitoring and assessment, 115(1-3), 405-417.

[4] Khan, M. I., Yasmin, T., & Shakoor, A. (2015). Technical overview of compressed natural gas (CNG) as a transportation fuel. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 51, 785-797.

[5] Yeh, S. (2007). An empirical analysis on the adoption of alternative fuel vehicles: The case of natural gas vehicles. Energy Policy, 35(11), 5865-5875.

[6] SENER. (2016). Balance Nacional de Energía. México.

[7] Banco Mundial, www.bancomundial.org

[8] SEMARNAT. (2014). Inventario de Emisiones a la Atmósfera de Contaminantes en el Estado de Morelos.

[9] INEGI, www.inegi.org.mx

[10] Atmospheric Environment, (2019), 198, 122-132

[11] Natural Gas in the World, (2014). CEDIGAZ: France.

[12] International Energy Agency, (2014). World energy outlook.

[13] Economides, M. J., & Wood, D. A. (2009). The state of natural gas. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 1(1-2), 1-13.

[14] Kakaee, A. H., & Paykani, A. (2013). Research and development of natural-gas fueled engines in Iran. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 26, 805-821.

[15] Kakaee, A. H., Paykani, A., & Ghajar, M. (2014). The influence of fuel composition on the combustion and emission characteristics of natural gas fueled engines. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 38, 64-78.

Seguridad energética en México 2000-2015

Víctor Rodríguez Padilla
Departamento de Sistemas Energéticos
Facultad de Ingeniería, UNAM
Ciudad de México
energia123@hotmail.com

***Resumen*— El objetivo fundamental de la política energética consiste garantizar un suministro de combustibles y electricidad continuo y suficiente, accesible y resiliente. En esta investigación se hace una revisión de la literatura dedicada a conceptualizar y evaluar la seguridad energética. Con base en ese marco de referencia y utilizando indicadores generales y específicos, se analiza México. Se concluye un deterioro creciente, sobre todo en los últimos años. Para mejorar la seguridad se requieren políticas públicas orientadas a elevar la producción, mejorar la eficiencia en los procesos operativos, racionalizar el consumo, reducir la intensidad energética de la economía, así como diversificar fuentes de energía y proveedores externos**

Keywords—Política energética, seguridad energética, México.

I. Introducción

El sector energético en México se encuentra en un proceso de transición energética, industrial, empresarial, económica, financiera, ambiental y cultural. El proceso es conducido por los poderes públicos con la finalidad de mejorar la seguridad energética, acelerar el desarrollo y cumplir los compromisos internacionales de México en la lucha contra el cambio climático y el calentamiento global. La transición inició con lentitud durante la última década del siglo XX, pero ha ganado dinamismo en el nuevo siglo. El proceso no ha sido lineal y no ha estado exento de obstáculos y dificultades. El objetivo de esta investigación consiste en establecer un índice de seguridad energética que sintetice avances y retrocesos en sus distintos componentes. Esta ponencia se divide en tres partes: la primera aborda el concepto de seguridad energética, la segunda el método de medición y la tercera el análisis de los resultados obtenidos.

II. Seguridad energética, un concepto difuso

De una revisión de la literatura se detectan no menos de 45 definiciones referidas a lo mismo, pero con matices diferentes [27]. Dentro de la diversidad hay consenso en reconocer la naturaleza multidimensional de la seguridad energética. Ésta se manifiesta en cada fase del suministro con matices diferentes según el horizonte temporal analizado [4]. Entrevistas y encuestas llevan a concluir que se proponen definiciones a modo, que el concepto es difuso y cada quien ve lo que quiere ver [28]. Tales definiciones tienen valor estratégico para sus creadores, porque sirven para justificar las políticas energéticas de su preferencia. La abundancia de definiciones se explica también por las características idóneas que a juicio de cada especialista debe tener el suministro de energía.

Algunos conceptualizan la seguridad energética como una facultad o aptitud, otros como un estado o situación, pero todos se refieren a ella como un objetivo de política pública. Podría definirse como “la capacidad de un país para satisfacer la demanda nacional de energía con suficiencia, oportunidad, sustentabilidad y precios adecuados, en el presente y hacia un futuro, que suele medirse por lustros y decenios más que por años [23]. Para la Agencia Internacional de Energía es "la disponibilidad ininterrumpida de fuentes de energía a un precio asequible"; a corto plazo lo importante es la capacidad del sistema energético para responder a desequilibrios entre la oferta y la demanda, por indisponibilidad física del producto o precios excesivos o volátiles; a largo plazo la preocupación son las inversiones para responder al aumento de la demanda.

Uno de los mejores estudios sobre el tema [5], plantea la existencia de tres perspectivas de la seguridad energética sin que hasta el momento se hayan podido unificar en una teoría basada en principios generales: la perspectiva de soberanía y geopolítica anclada en las ciencias políticas (¿quién controla los sistemas energéticos y a través de qué mecanismos?); la perspectiva de robustez enraizada en la ingeniería y las ciencias naturales (¿qué tan vulnerables son los sistemas energéticos?); y la perspectiva de resiliencia, basada en la economía y las ciencias de la complejidad (¿qué hacer para que no fallen los mercado eléctricos competitivos?). El enfoque geopolítico dominó los debates durante mucho tiempo, sin embargo, comenzó a ser insuficiente para aprehender amenazas provenientes de otras esferas, de ahí el surgimiento de análisis basados en las ciencias naturales, la ingeniería y la economía, que ha contribuido al debate con dos ideas motoras: la existencia de límites globales y la vulnerabilidad de los sistemas técnicos. La tercera línea de reflexión –la resiliencia– es más reciente pues se desarrolló a partir de fallas de sistemas energéticos desregulados y los riesgos de confiar la seguridad energética a las fuerzas del mercado. Cada uno de esos tres enfoques está guiado por una mentalidad, una disciplina y una línea de actuación para enfrentar un conjunto específico de amenazas.

Para los propósitos de esta investigación la seguridad energética es "la capacidad para mantener un superávit energético que brinde la certidumbre para continuar con el desarrollo de actividades productivas, además debe de incrementar la accesibilidad a los mercados, internación de los productos [importados] y almacenamiento preventivo, principalmente enfocado en aquellos energéticos cuya dependencia de las importaciones pueda crecer a niveles que impliquen riesgos asociados a la continuidad del suministro" [25]. Esta definición expresa las preocupaciones en México con respecto al aumento de la caída de la producción y el aumento de las importaciones de hidrocarburos.

III. Indicadores para estimar la seguridad energética

Existen numerosas propuestas para evaluar la seguridad energética. La mayoría comparte un conjunto de indicadores básicos o nucleares pero cada una busca reflejar algunas de las dimensiones de la seguridad energética o las características de las regiones o países bajo estudio. La motivación compartida es evaluar el desempeño de las políticas públicas en la materia, pero también prospectar el futuro

El hecho de contar con métricas específicas ayuda a comprender mejor cómo la seguridad energética mejora o empeora con el tiempo, pero también a identificar arbitrajes entre las distintas dimensiones y resaltar las áreas que necesitan mejorar. Los indicadores también permiten comparar países, elucidar las mejores prácticas y orientar la búsqueda de las mejores soluciones. Hay indicadores simples, pero también complejos. Evaluar la seguridad energética requiere indicadores simples y compuestos, de corto y largo plazo, del lado de la oferta y de la demanda. También requiere indicadores transversales y temáticos.

El número de indicadores utilizados para estimar la seguridad energética es variable. La cantidad dependerá de la definición de seguridad energética retenida, las etapas de la cadena de suministro bajo estudio, la profundidad del análisis causa raíz, así como del horizonte temporal retenido. La AIE utiliza 35 indicadores clasificados en cuatro grupos para examinar el riesgo de indisponibilidad de energía derivada de contingencias inmediatas, así como la resiliencia del sistema de suministro para resistir, adaptarse y superar tales eventos [16]. Un estudio utiliza 44 indicadores agrupados en once dimensiones, que incluye preocupaciones geopolíticas factores socioculturales y tecnológicos [31]. El más extenso utiliza 320 indicadores simples y 52 indicadores complejos, para analizar cinco dimensiones y 20 componentes de la seguridad energética [28].

Los indicadores proporcionan información sobre el estado de un sistema energético, sin embargo, examinar docenas de ellos puede conducir rápidamente a la saturación y confusión en lugar de facilitar el entendimiento de lo que está ocurriendo, de ahí la sugerencia de combinar e interpretar los indicadores de una manera transparente, lógica y relevante para la toma de decisiones [16]. Además, algunos indicadores son más relevantes que otros.

Para superar la profusión de información, en la literatura se han propuesto varios mecanismos para estimar la seguridad energética mediante índices sintéticos [22]. El Índice de Seguridad del Suministro Externo de Energía (REES) evalúa los riesgos de corto plazo [21], mediante una combinación de indicadores que miden el grado de diversificación de las importaciones de energía, los riesgos políticos inherentes al país proveedor, el riesgo en la etapa de transporte y el impacto económico de una interrupción del suministro. En [18] se utiliza el índice de Shannon para elaborar cuatro indicadores que reflejan la diversificación de fuentes de energía, la concentración de las importaciones, la estabilidad política de los países abastecedores y los recursos disponibles en estos últimos. La Agencia Internacional de Energía propone un doble índice [12]: el primero focalizado en el precio, para reflejar la composición de la canasta energética y el poder mercado de los suministradores, y el segundo centrado en las cantidades, para reflejar el riesgo de indisponibilidad física, especialmente cuando el suministro es poco flexible.

Entre los esfuerzos por construir un indicador sintético destaca un estudio [3] que construyen un estimador de la dimensión geopolítica de la seguridad energética, mediante la combinación de indicadores que miden el grado de concentración del mercado de suministro, la estabilidad política de los países abastecedores y la liquidez del mercado (disponibilidad de oferta con respecto al consumo). En [26] se construyen un Índice de Seguridad de la Oferta a partir de dos componentes: el "Índice Oferta/Demanda" que cubre toda la cadena de suministro y permite estimar la situación tanto de corto como de largo plazo, y el "Índice de Capacidad ante la Crisis" que mide la capacidad de un país o una región para resistir y mitigar las situaciones de escasez. En [10] se desarrolla el Índice de Vulnerabilidad Petrolera para estimar de la vulnerabilidad, mediante la conjunción de siete indicadores que reflejan el riesgo del mercado y el riesgo de suministro. En [7] se elaboran el Índice de Riesgo Energético de origen Socioeconómico (IRES), a partir de la agregación de cuatro grupos de factores de riesgo (económico, político, social y del propio sector energético); las variables relacionadas con cada grupo de riesgo se someten a una técnica estadística multivariante, denominada análisis factorial, para obtener cuatro factores parciales de riesgo, que se agregan con el mismo peso mediante un promedio simple para calcular el IRES.

Otro ejemplo es Índice de Riesgo de la Seguridad Energética de los Estados Unidos y el Índice Internacional de Riesgo de Seguridad Energética, elaborados por el Instituto de Energía Global bajo pedido de la Cámara de Comercio de Estados Unidos [8] y [9]. La seguridad energética es dividida en cuatro dimensiones (geopolítica, económica, confiabilidad y ambiental), las cuales se dividen a su vez en 9 categorías, que en total comprenden 37 indicadores. Para cada una de las cuatro dimensiones se calcula un subíndice y éstos se conjuntan para calcular el índice general.

Para cumplir con el propósito de esta investigación fue seleccionado un conjunto de indicadores que permiten evaluar la seguridad energética en una retrospectiva de mediano y largo plazo. De las métricas sugeridas en la literatura se retuvo aquellas compatibles con los datos nacionales disponibles. Sólo se utilizaron fuentes de información oficiales con bases de datos abiertos. En total se detectaron 153 variables relativas a la seguridad energética, a partir de las cuales se generaron 63

indicadores, que de manera natural y lógica fueron agrupados en cuatro conjuntos: dependencia externa, dependencia en combustibles fósiles, agotamiento geológico y seguridad en la industria eléctrica.

IV. Claro obscuros de la seguridad

De la evolución de los indicadores seleccionados extraemos las conclusiones que se exponen en los párrafos que siguen.

A. Dependencia externa

México no sólo ha dejado de ser un exportador neto de energía, también perdió la autosuficiencia. La relación entre la producción y consumo pasó de 140% en 2003 (su mejor nivel) a 96.7% en 2015. Es el resultado del efecto combinado de la disminución de la producción y el aumento de las importaciones: la primera decreció a una tasa promedio anual de -8.8% mientras que la segundas crecieron a un ritmo anual de 18.6%. La dependencia externa, cuando se mide a través de la relación entre las importaciones y el consumo nacional de energía, se ha incrementado sensiblemente al pasar de 13.4% en el año 2000 a 34.1% en 2015. Tres productos son el motor de las importaciones: gas natural, gasolina y diésel. Del gas natural que se consumió en 2015 alrededor de 47.3% fue importado, una progresión muy importante porque en 2000 las compras foráneas sólo participaban con el 6.5%. Por el lado de los petrolíferos no fue mejor: el componente importado de la gasolina pasó de 3.9 al 46.1% y del diésel del 8.5 al 37.3%. La participación de esos tres productos en las importaciones de energía pasó de 36.9% en 2000 a 79.8% en 2015.

Como resultado de esa dinámica importadora la balanza comercial de combustibles se volvió deficitaria. De un superávit de 23 mil 800 mdd en 2006, el mayor nivel de los últimos quince años, se ha pasado a un déficit de 4 mil 300 mdd en 2015 y de 7 mil 800 mdd en 2016. No hace mucho tiempo las exportaciones de hidrocarburos y sus derivados le ayudaba a México a tener una balanza comercial menos desequilibrada. Ya no es el caso. Los combustibles contribuyeron con 19% al déficit de la balanza comercial en 2015 y con 41% en 2016. Ese desbalance tiene efectos en el tipo de cambio y la inflación.

Quizás lo más preocupante es la dependencia externa en gas natural, pues el peso de las importaciones en el consumo primario alcanzó 47.3% en 2015. No parece mucho, pero si se excluye el volumen que utiliza el sector petrolero la dependencia alcanzó 66.8%. La oferta neta de gas nacional, que es igual a la producción menos el consumo de Pemex, se redujo a casi la mitad en sólo seis años, al pasar de 2,645 millones de pies cúbicos diarios (MMpcd) en 2010 a 1,386 MMpcd en 2016. Desde 2012 las importaciones son mayores a la oferta neta de gas nacional. La inquietud sobre el comportamiento de las compras foráneas se aprecia mejor cuando se compara el volumen importado (3,548 MMpcd) con el consumo en el sector eléctrico (3,798 MMpcd): la relación entre ambas variables alcanzó 93.4% en 2015. El origen de las importaciones también es fuente de preocupación: el 88.7% proviene de un solo país (Estados Unidos –EU–) y la dependencia del gas estadounidense seguirá creciendo por cuatro razones: se siguen construyendo ductos de internación, el precio del gas que llega por ducto es mucho más competitivo que el GNL que llega por barco, el comercio exterior ha sido liberalizado y la política energética promueve vigorosamente el consumo de ese energético.

Por lo que toca a los productos derivados, las compras mexicanas –públicas y privadas– en las refinerías de Estados Unidos representaron el 110% del total de petrolíferos que Pemex importó de ese país y de otras partes del mundo en 2015. El producto estadounidense representó el 100%, el 90% y el 96% respectivamente de la importación de gasolina, gas LP y diésel, realizada por Pemex en 2015.

La vocación exportadora de la producción de energía en México –que se obtiene al dividir la exportación entre la producción–, vivió sus mejores momentos en 2003 cuando alcanzó 43.1%; desde entonces ha disminuido hasta situarse en 37.6%. El petróleo crudo llegó a representar el 95.5% de las exportaciones mexicanas de energía, pero ya sólo representa 84.8%. Desde hace muchos años México exporta alrededor del 50% de la producción de petróleo crudo (entre 47 y 55% en el periodo 2000-2016) y la mayor parte se dirige a los Estados Unidos (80%). En años recientes Pemex ha tenido dificultades en encontrar acomodo en ese mercado por la abundancia de líquidos no convencionales, y ha tenido que orientar sus ventas hacia otras latitudes. A pesar de ese inconveniente Estados Unidos sigue siendo el principal destino de las exportaciones mexicanas de petróleo crudo (69% en 2014).

B. Dependencia en combustibles fósiles

La producción de energía está altamente concentrada en los combustibles fósiles y ronda el 92% en los últimos 15 años. Esa elevada concentración está disminuyendo conforme declina la producción de hidrocarburos, pero de cualquier forma sigue siendo muy alta (90.5% en 2015). La energía proveniente de fuentes renovables y energía nuclear crece rápidamente pero aún no han logrado superar el 10% de la producción total.

La participación de la energía fósil en el consumo nacional de energía ha aumentado en lugar de disminuir: pasó de 89.5% en 2000 a 91.3% en 2015. El gas natural ha reemplazando paulatinamente a los hidrocarburos líquidos y es la energía más consumida desde 2013. La participación de los petrolíferos ha pasado de 52.3 a 40.6% y la del gas natural de 33.1 a 44.4%. Esa sustitución es deseable porque el gas es menos dañino para el ambiente que los derivados del petróleo, pero sigue siendo un combustible fósil con todas las desventajas que ello conlleva, sin mencionar que proviene mayoritariamente del exterior.

C. Agotamiento geológico y esfuerzo exploratorio

La producción de hidrocarburos (petróleo crudo, gas natural, condensados y líquidos de gas) disminuyó progresivamente después de haber alcanzado una meseta de 4.4 millones de barriles diarios en 2006; diez años más tarde, en 2016, ya sólo se producían 3.0 millones por día (una caída de 31%). La pérdida de producción de petróleo crudo con respecto al máximo histórico (-36%) ha sido más importante que la caída de la producción total de gas natural (-17%), sin embargo, ya descontando el nitrógeno, la quema, el venteo, las

mermas y el autoconsumo, resulta que la pérdida del volumen disponible de gas nacional ha sido mayor que todas las demás (-48%).

Por lo que toca a las reservas probadas de petróleo y gas natural, éstas disminuyen desde hace más de dos décadas. Es el resultado de una conjunción de factores, en primer lugar, la extracción al máximo, el esfuerzo de exploración inconstante, la madurez del acervo geológico, pero también la adopción de una metodología de evaluación más rigurosa desde 2003. Durante más de una década la relación reservas producción se mantuvo alrededor de 12 años para el petróleo crudo, sin embargo, el indicador descendió a 10 años en 2016. En el caso del gas natural las reservas probadas alcanzan para 4 años porque el esfuerzo de inversión ha sido débil, tanto en exploración como en el desarrollo de campos. Durante la primera década del nuevo siglo se desarrolló un importante esfuerzo exploratorio coronado con descubrimientos, pero el esfuerzo no tuvo continuidad y los hallazgos declinaron. La tasa de restitución de reservas probadas de hidrocarburos totales alcanzó un máximo de 104.3% en 2013 pero cayó a sólo 10% en 2016.

D. Producción y logística de combustibles

La quema y venteo de gas natural ha tenido fuertes fluctuaciones: se redujo a un mínimo de 153 MMpcd en 2004 pero luego subió a 1,334 en 2008, para luego volver a bajar y llegar a 131 MMpcd en 2013 y subir nuevamente hasta 736 MMpcd en 2016. Es el resultado de un esfuerzo de inversión inconstante. La energía no aprovechada se traduce en menor disponibilidad de gas nacional y mayor necesidad de importar.

El aumento de las importaciones de petrolíferos no sólo es resultado de un aumento en el consumo, también ha contribuido la reducción del volumen de petróleo crudo procesado en las refinerías: de un promedio de 1.25 millones de barriles tratados en el periodo 2000-2013 se ha pasado a 1.06 millones de barriles en 2015 y a 930 mil barriles en 2016. En noviembre de 2017 sólo se procesaron 590 mil barriles diarios lo que ha orillado a Pemex a importar cerca del 80% de los combustibles automotrices que se consumen en el país. La razón de esa disminución de la carga en las refinerías se explica por la gran cantidad de paros no programados, cuyo indicador llegó a 32 entre enero y agosto de 2017, frente a 26 observado en 2016 y 13 en 2015. Esos valores se encuentran muy por encima del promedio internacional que es de apenas un par de puntos. La tasa de utilización de las instalaciones, que se mantenía regularmente por arriba del 71%, se redujo a 56.9% en 2016. El resultado neto es una reducción significativa de la producción de petrolíferos, la cual pasó de 1.588 millones de barriles diarios en 2004 –su mejor nivel en quince años– a 1,119 millones der barriles en 2016, lo cual significa una caída de 29.5%.

El almacenamiento de combustibles en la etapa de distribución es muy precario pues sólo alcanza para tres días de consumo en promedio nacional. Los episodios de escasez a finales de 2016 y comienzos de 2017 se explican por un aumento inusitado de la demanda, aunada a la raquítica capacidad de almacenamiento. Otro factor que merma la seguridad energética es el robo de combustibles: el número de tomas clandestinas detectadas por Pemex en los poliductos se ha multiplicado por diez en los últimos seis años: en 2010 se localizaron 691 tomas, pero en 2016 se observaron a 6,873. Por último, hay que señalar que el sector energético ha venido incrementando su participación en el consumo nacional de energía y aunque esa progresión es modesta (9% en el 2000 pero 12% en 2015) refleja una pérdida de eficiencia que daña la seguridad energética.

E. Seguridad energética en la industria eléctrica

La seguridad energética en la industria eléctrica presenta claro obscuros: por un lado, se observa una elevada y creciente dependencia del consumo de gas natural importado; por otro lado, el aumento en la infraestructura disponible y su mejor desempeño operativo ha permitido disminuir el riesgo de interrupción del suministro, tanto en generación como en transmisión y distribución.

El 80% de la generación eléctrica se realiza con gas natural, combustóleo, diésel y carbón. Esa dependencia tan elevada en combustibles fósiles se ha mantenido a lo largo del tiempo e incluso ha crecido ligeramente en los últimos años, por la proliferación de la tecnología de ciclos combinados operados con gas natural. La transición energética hacia un sistema eléctrico basado en fuentes renovables y energía nuclear es insipiente y su participación se mantiene estancada en alrededor del 20%. El remplazo de petrolíferos por gas natural es un paso importante pero insuficiente. El compromiso de México en el Acuerdo de Paris (35% de generación eléctrica con energía limpias en 2024) sólo podrá cumplirse si el gas natural con tecnología adecuadas se incluye dentro de las energías limpias, solución pragmática adoptada por las autoridades mexicanas con el inconveniente de alargar la transición.

Por lo que toca al margen de reserva del Sistema Interconectado Nacional, el indicador se mantiene muy por arriba del óptimo de 27% desde 2014 (50% en 2015). A su vez, el margen de reserva operativo ha estado muy por arriba del óptimo de 6%, con picos de hasta tres veces el valor normativo. El nivel de ambos indicadores reconforta la seguridad energética, porque la sobrecapacidad permite diluir el riesgo de interrupción del suministro por falta de generación. Sin embargo, el excedente es demasiado elevado con respecto al nivel óptimo.

En la esfera del usuario final la seguridad energética ha mejorado sensiblemente: el tiempo de interrupción por usuario se ha dividido entre tres en la última década y en la actualidad es de 34 minutos. Las pérdidas totales de energía eléctrica han decrecido de manera sostenida desde 2010 y ahora rondan el 14%, una mejora notable pero insuficiente porque representa el doble de los niveles alcanzados en los países avanzados. La población que cuenta con servicio de energía eléctrica ha pasado de 94.7 a 98.6% en el periodo de estudio.

Por último, en el plano macroeconómico se observa una tendencia descendente de la intensidad energética, lo cual indica que la economía mexicana necesita cada vez menos energía para generar valor económico En 2000 se necesitaban 649 kJ para producir un dólar de PIB, pero en 2015 ya sólo se requerían 604 kJ. En términos generales es una tendencia

positiva para la seguridad energética pero no necesariamente para otros objetivos del desarrollo: México necesita construir más infraestructura, elevar su ritmo de crecimiento y superar los rezagos sociales, lo cual se traduce en mayor consumo.

V. ÍNDICE DE SEGURIDAD ENERGÉTICA

De los 63 indicadores analizados en la tercera sección de este ensayo, fueron seleccionados los más relevantes para construir un índice sintético de seguridad energética, para reflejar lo ocurrido en petróleo, gas natural, electricidad e intercambios con el exterior (tabla 1).

Los quince indicadores fueron sometidos a un proceso de normalización, siguiendo una técnica similar a la utilizada en [24], con la finalidad de obtener, primero, valores entre cero y cien en el periodo 2000-2015 y, segundo, un comportamiento ascendente cuando hubiera mayor seguridad energética. El índice de Herfindahl e Hirschman (IHH) fue utilizado para cuantificar el grado de diversificación en el consumo primario de energía y la generación de electricidad. Para normalizar el indicador de consumo primario de energía se tomó como referencia los casos de la Unión Europea y de Arabia Saudita en 2015, por su alta y baja diversificación de la canasta energética respectivamente (las cifras provienen del anuario estadístico internacional de BP). Para el índice de concentración de la generación de electricidad se tomó como el valor más elevado la diversificación alcanzada por Europa en 2040 de acuerdo a la proyección más reciente de la Agencia Internacional de Energía. El índice de seguridad energética se calculó como un promedio simple del valor de sus componentes, es decir, se dio el mismo peso a cada indicador. Los resultados se aprecian en las figuras 1 y 2. Se observa con un comportamiento ascendente de la seguridad energética hasta 2009 y un deterioro posterior.

Tabla 1. Indicadores básicos de seguridad energética

Indicador en unidades originales	*Criterio de normalización*
Saldo de la balanza comercial de hidrocarburos y derivados (millones de dólares)	25 = 100, -25=0
Dependencia externa en energía (importación / consumo primario) (%)	0=100, 100=0
Dependencia externa en petrolíferos en el consumo final (importación/consumo final) (%)	0=100, 100=0
Componente importado del gas disponible descontando consumo de Pemex (%)	0=100, 100=0
Importación gas /consumo sector eléctrico (%)	0=100, 100=0
EU en la importación de gas natural (%)	0=100, 100=0
EU en la importación de petrolíferos (%)	0=100, 100=0
EU en las exportaciones de petróleo crudo (%)	0=100, 100=0
Diversificación de la oferta interna de energía (índice IHH)	300=100, 900=0
Tasa de restitución de reservas probadas de hidrocarburos (%)	100=100 0=0
Petróleo en los ingresos del sector público (%)	10% = 100; 50%=0
Margen de reservas en el sistema interconectado nacional (%)	10=0%, 75=27%, 100>33%
Margen de reservas operativo en el sistema interconectado nacional (%)	0=0 100>8%: 6%= 75
Tiempo de interrupción por usuario (minutos)	10=100 0>200
Diversificación de fuentes de energía en la generación eléctrica (índice IHH)	0= 1000, 100=500

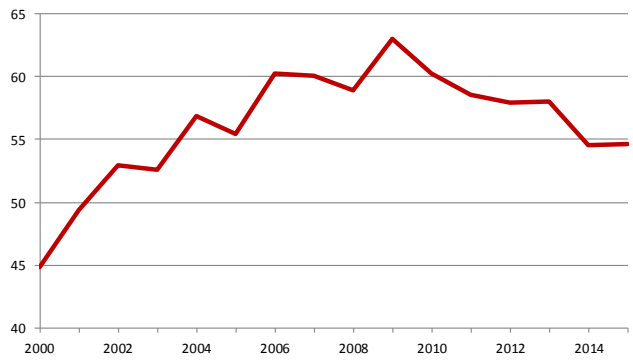


Fig. 1. Índice de Seguridad Energética

En la figura 2 se presenta la situación en 2009 y 2015, que corresponden al mejor momento del periodo de estudio y al año más reciente con información completa. Para ambos horizontes temporales se forma un polígono con quince vértices. El deterioro de la seguridad energética se observa como una reducción del área del polígono, siendo notoriamente más pequeña en 2015 porque casi todos los indicadores de han deteriorado especialmente los intercambios con el exterior.

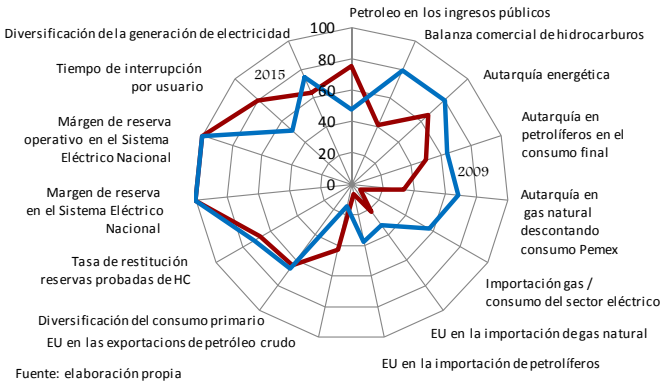


Fig. 2. Índice de Seguridad Energética en 2009 y 2015

Para profundizar el análisis construimos tres subíndices: el primero para tomar en cuenta lo más relevante del sector externo; el segundo para caracteriza la seguridad energética en el sector petrolero y el tercero para ver el comportamiento de la seguridad en sector eléctrico. Cada subíndice se calculó como un promedio simple del valor de sus componentes.

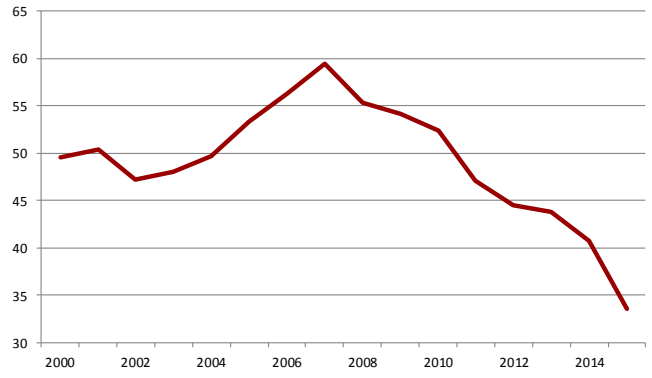


Fig. 3. Índice de Seguridad Energética en comercio exterior

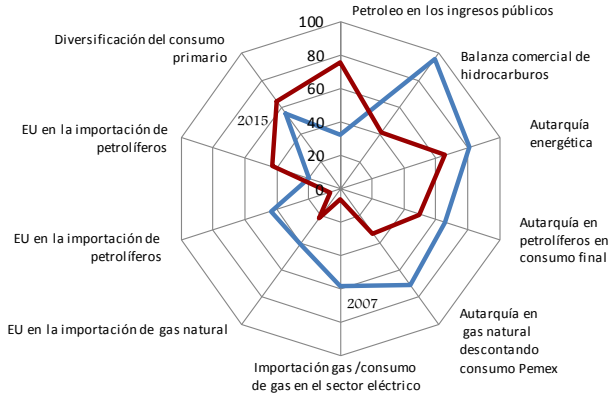


Fig. 4. Índice de Seguridad Energética en el comercio exterior 2009 y 2015

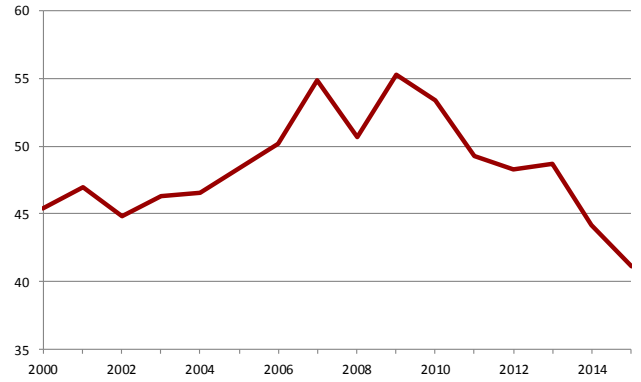


Fig. 5. Índice de Seguridad Energética en el sector hidrocarburos

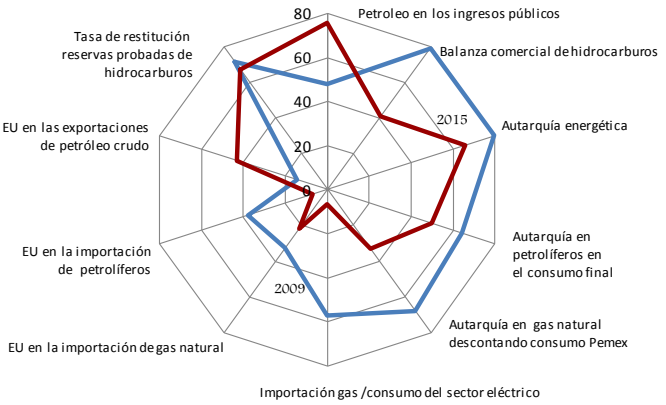


Fig. 6. Índice de Seguridad Energética en el sector hidrocarburos 2009 y 2015

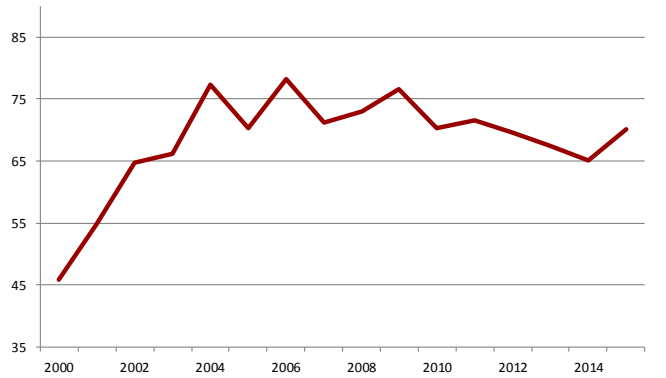


Fig. 7. Índice de Seguridad Energética en el sector eléctrico

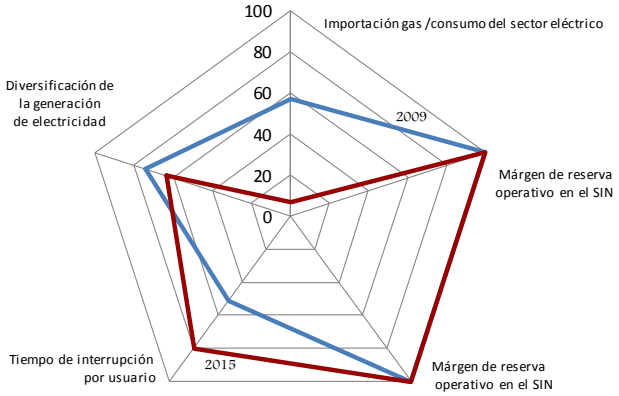


Fig. 8. Índice de Seguridad Energética en el sector eléctrico en 2009 y 2015

El índice de seguridad energética en el sector externo se redujo en 50% entre 2007 y 2015 (figura 3), es una contracción notoriamente más abrupta que la observada para las industrias petrolera y eléctrica (figuras 5 y 7). Ese resultado se explica porque algunos indicadores de comercio exterior observaron cambios profundos en los últimos quince años. Comparando la situación más favorable con la menos favorable del periodo

(figura 4), se observa que el mayor deterioro ha venido por el lado de la balanza comercial, la menor disponibilidad del gas nacional y el aumento de la relación entre importaciones y el gas utilizado para generar electricidad.

El índice de seguridad energética en su dimensión petrolera tuvo su mejor momento en 2009 pero desde entonces no ha dejado de caer (figura 5). De sus diez componentes sólo dos han mostrado un comportamiento positivo en los últimos años (figura 6). El primero es la diversificación del destino de las exportaciones de petróleo crudo, y el segundo la reducción del peso relativo del petróleo en los ingresos públicos. En este último caso se trata de un fenómeno coyuntural asociado a la caída del precio del petróleo en 2015.

En contraste, el índice de seguridad energética en su dimensión eléctrica se mantuvo alto y estable; el nivel de 2015 es ligeramente menor al conseguido en 2006 (figura 7). El índice general de seguridad energética hubiera caído más de no haberse observado el buen desempeño de la industria eléctrica. La reducción del tiempo de interrupción por usuario ha contribuido a mantener el nivel de seguridad energética. El aumento de la generación eléctrica con gas importado ha tenido el efecto contrario.

VI. Conclusiones

Esta investigación tuvo por objeto estimar la evolución de la seguridad energética en términos cuantitativos. Con ese propósito reunimos un conjunto de 64 indicadores técnicos y económicos, cuya tendencia general permite apreciar que la seguridad energética vivió mejores momentos en la primera década del siglo. Con ayuda de 15 indicadores más relevantes construimos un índice general y tres subíndices específicos - hidrocarburos, electricidad e intercambios con el exterior- que confirma la hipótesis de que la seguridad energética se ha venido deteriorado en los últimos años por menor producción de hidrocarburos y rápido aumento de las importaciones. En la industria eléctrica, en cambio, la seguridad energética se mantiene elevada y ha contribuido a amortiguar el deterioro en la industria petrolera. El punto débil es la mayor dependencia en gas importado para generar electricidad.

Para recuperar niveles de seguridad energética más holgados se requiere actuar por el lado de las importaciones, mediante la diversificación de fuentes de abastecimiento, rutas de tránsito, puntos de entrada al territorio nacional, empresas involucradas e infraestructura de internación. También se requiere aumentar la producción de energía local y no menos relevante es actuar por el lado de la demanda porque a menor consumo menor necesidad de importar. Como la demanda seguirá creciendo –porque México es un país en desarrollo donde existen grandes rezagos económicos y sociales– es crucial que dicho aumento sea el estrictamente necesario, que esté libre de ineficiencias y derroches y propicie la menor huella de carbono; se requiere un esfuerzo sostenido para disminuir la intensidad energética de la economía. Una cuarta línea de acción consiste en descentralizar y crear suficientes redundancias en la infraestructura de transporte, almacenamiento y distribución, así como crear sistemas de almacenamiento estratégico. La seguridad energética es un bien público que provee el Estado de ahí la obligación de movilizar todos los instrumentos al alcance de las autoridades responsables, entre ellos, la regulación, la planeación, el monitoreo, la información y la intervención directa cuando las circunstancias así lo ameriten.

Referencias

[1] K, Abdalla, "Using energy indicators to achieve sustainable development goals", Natural Resources Forum, 29(4), 2005, pp. 270-83.

[2] Asia Pacific Energy Research Centre, "A quest for energy security in the 21st century, resources and constraints", Institute of Energy Economics, Japón, 2007.

[3] W. Blyth and N. Lefèvre, "Energy security and climate change policy interactions; an Assessment Framework", Paris, IEA Information Paper", 2004.

[4] L. Chester, "Conceptualizing energy security and making explicit its polysemic nature", Energy Policy, vol 38, 2010, pp. 887-895.

[5] A. Cherp and J. Jewell, "The three perspectives on energy security: intellectual history, disciplinary roots and the potential for integration", Current Opinion in Environmental Sustainability, 3(4), 2011, pp.202-212.

[6] A. Costantini, F. Gracceva, A. Markandyaa and G. Vicini, "Security of energy supply: Comparing scenarios from a European perspective", Energy Policy, vol. 35, 2007, pp. 210–226.

[7] J. García-Verdugo, B. Muñoz and E. San Martín, "Una propuesta metodológica para la cuantificación de los aspectos geopolíticos de la seguridad energética", Revista de Economía Mundial, vol. 39, 2015, pp. 45-76.

[8] Global Energy Institute, "Index of U.S. Energy security risk, 2017 edition; Assessing America's vulnerabilities in a global energy market", Washington.

[9] Global Energy Institute, "International index of energy security risk", 2016 edition; assessing risk in a global energy market", Washington.

[10] E. Gupta, "Oil vulnerability index of oil-importing countries", Energy Policy, vol. 36, 2018, pp.1195–1211.

[11] D. Hippel von, et al., "Energy security and sustainability in Northeast Asia", Energy Policy, vol 39, 2011, pp. 6719–6730.

[12] International Energy Agency, "Energy Security and Climate Policy Assessing Interactions", Paris, OECD/IEA, 2007.

[13] International Institute for Applied Systems Analysis, "Global Energy Assessment, Toward a Sustainable Future", UK, Cambridge University Press, 2012.

[14] J.C. Jansen, and A.J. Seebregts, "Long-term energy services security: What is it and how can it be measured and valued?", Energy Policy, 38(4), 2010. pp. 1654-1664.

[15] J.C. Jansen, W.G. van Arkel and M.G. Boots, Designing indicators of long-term energy supply security. Energy Research Centre of the Netherlands, 2004.

[16] J. Jewell, "The IEA Model of Short-term Energy Security (MOSES); Primary Energy Sources and Secondary Fuels International Energy Agency", IEA Working Paper, 2011.

[17] J. Jewell and A. Cherp and K. Riahi, "Energy Security Under De-Carbonization Scenarios: an Assessment Framework and Evaluation Under Different Technology and Policy Choices", Energy Policy, vol. 65, 2014, pp.743-760.

[18] J.C. Jansen, W.G. van Arkel y M.G. Boots, "Designing indicators of long-term energy supply security", Energy Research Centre of the Netherlands, document ECN-C-04-007, 2004.

[19] D. Kleber,"The U.S. Department of Defense: Valuing Energy Security," Journal of Energy Security, junio, 2009, pp.12–22.

[20] B. Kruyt, et al, "Indicators for energy security", Energy Policy, 37(6), 2009, pp. 2166-2181.

[21] C. Le Coq and E. Paltseva, "Measuring the Security of External Energy Supply in the European Union", Denmark, Copenhagen University, Department of Economics, 2009.

[22] B. Muñoz Delgado, "Energy security indices in Europe", Madrid, Economic Challenges for Energy Workshop, February 7-8th, 2011.

[23] J.E. Navarrete, "Seguridad energética, ¿para quién?", La Jornada, 29 de mayo 2008.

[24] R. Salgado and H. Altomonte, "Indicadores de sustentabilidad 1990-1999", Comisión Económica para América Latina y el Caribe, División de Recursos Naturales e Infraestructura, Santiago, 2001.

[25] Secretaría de Energía, "Estrategia Nacional de Energía 2014-2028".

[26] M. Scheepers et al., "EU Standards for Energy Security of Supply", Energy Research Center of the Netherlands, Clingendael Intertational Energy Programme, ENC-C-06-039/CIEP, Países Bajos, 2006.

[27] B.K Sovacool (ed) "The Routledge Handbook of Energy Security", London, 2011.

[28] B.K. Sovacool and I. Mukherjee, "Conceptualizing and measuring energy security: A synthesized approach", Energy, vol 36, 2011, pp. 5343-5355.

[29] B.K. Sovacool and M.A. Brown, "Competing dimensions of energy security: An international perspective", Annual Review of Environment and Resources, 35(1), 2010, pp.77-108.

[30] B.K. Sovacool et al., "Exploring propositions about perceptions of energy security: An international survey", Environmental Science & Policy, vol 16, 2012, pp.44-64

[31] V. Vivoda, "Evaluating energy security in the Asia-Pacific region: A novel methodological approach", Energy Policy, vol 38, 2010, pp.5258–5263.

Síntesis y caracterización de nanocompósito Titania/Grafeno para aplicación en fotocatálisis

A. Aguilera Mandujano, J. Serrato Rodriguez
Instituto de Metalurgia y Ciencias de los Materiales
UMSNH
Morelia, Michoacán, México.
aragma7@hotmail.com, jserrato@umich.mx

***Resumen*— El dióxido de titanio ha sido extensamente investigado como fotocatalizador para la purificación de agua, presentando limitantes como la recombinación de pares electrón-hueco generados por fotones. Los nanocompósitos titania/grafeno han resultado prometedores para superar estas limitaciones debido a la alta área específica del grafeno y propiedades electrónicas únicas. En este trabajo se sintetizó un nanocompósito anatasa-grafeno mediante una mezcla simple asistida por ultrasonido. El grafeno se obtuvo mediante la exfoliación electroquímica de grafito utilizando la técnica de electrolisis. Por otra parte, la anatasa se sintetizó usando el método sol gel. El material nanocomposito, el grafeno y la anatasa obtenidos se caracterizaron con la técnica de difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (MEB) y microscopia electrónica de transmisión (MET). Mediante la técnica de espectroscopía Raman se pudo comprobar que el grafito se exfolió correctamente produciendo grafeno de unas cuantas capas. La estructura nanométrica laminar capeada del grafito exfoliado presenta planos cristalográficos característicos del grafito, grafeno y óxido de grafeno. En el espectro de difracción de la titania se muestra la presencia de las fases de anatasa y de rutilo. Las imágenes obtenidas con el MEB y MET de las muestras de grafeno permiten observar una estructura laminar capeada y en las imágenes del dióxido de titanio se pueden distinguir aglomerados formados de nanopartículas elipsoidales de aproximadamente 10 nm). Las propiedades fotocatalíticas de los materiales serán evaluadas mediante la degradación del compuesto 4 clorofenol.**

Palabras Clave: grafeno, anatasa, nanomateriales, fotocatálisis, compósitos.

I. Introducción

El dióxido de titanio (TiO_2) ha sido investigado con especial interés en las últimas décadas debido a que es considerado el material más prometedor de entre los semiconductores aplicados en fotocatálisis, por su elevado desempeño fotocatalítico, bajo costo, estabilidad prolongada, estructura y morfología controlables y su no toxicidad [1][2][3]. Sin embargo presenta dos limitantes principales: su alto band gap que es de aproximadamente 3,05 eV y 3,20 eV para las fases de rutilo y anatasa, respectivamente, por lo que en consecuencia, la titania sólo puede absorber la luz UV del espectro solar, que transporta únicamente alrededor del 4% de la energía solar incidente lo que limita considerablemente su eficiencia fotocatalítica en general [4] y además, la alta velocidad de recombinación de pares electrón-hueco Debido a estas deficiencias, muchos estudios se han dedicado a la construcción de materiales compósitos con titania, como por ejemplo el grafeno, el cual se considera un excelente material base para aplicaciones de conversión y almacenamiento de energía, ya que cuenta con propiedades muy favorables para este tipo de aplicaciones como son una buena conductividad eléctrica, naturaleza flexible y ultradelgada, estabilidad química y una alta área de superficie teórica 2,600 m^2/g [5],[6],[7] y en consecuencia resulta un candidato ideal para el desarrollo de nanomateriales compuestos grafeno-óxido de metal para aplicaciones relacionadas con la energía [6]. Cuando se combina la titania con grafeno, existe la posibilidad de mejorar la absorción en la región visible, como ha sido confirmado en estudios teóricos [8]. Por lo tanto, múltiples esfuerzos se han llevado a cabo para obtener nanocompósitos de anatasa-grafeno con aplicaciones en fotocatálisis. En algunos trabajos se ha usado óxido de grafeno reducido en lugar de grafeno puro mediante la reducción de óxido de grafeno usando diversos métodos debido a que los costos de producción son menores. Los compósitos óxido de grafeno reducido/TiO_2 se han obtenido, por ejemplo, mediante un tratamiento hidrotermal con óxido de grafeno y $Ti(SO_4)_2$ como precursores y etanol y agua como agentes reductores [9], produciendo un compósito que fue evaluado en la degradación de Rodamina B y presenta una mejora considerable en esta aplicación con respecto a la titania sola debido a las excelentes propiedades de retención y transporte de electrones. Otro ejemplo es un trabajo en donde se sintetizó un compósito óxido de grafeno reducido/TiO_2 por medio de una reacción solvotermal, en donde el compósito obtenido después de 8 horas de tratamiento solvotermal presentó una mejora considerable en su capacidad de fotocatálisis bajo luz solar simulada con respecto al P25 comercial [10]. Se han producido además, compósitos con grafeno y nanotubos de titanio [11], con arreglos tridimensionales de TiO_2/grafeno [12] y con nanofibra de titania mesoporosas envolviendo a óxido de grafeno reducido [13], por mencionar algunos. En los trabajos mencionados se comprobó que añadir grafeno a la titania, mejora sus propiedades fotocatalíticas considerablemente.

II. METODOLOGÍA

A. *Síntesis de grafeno*

Se sintetizó grafeno mediante el método de exfoliación electroquímica de grafito. Primero se preparó una solución de ácido sulfúrico al 1 M para posteriormente colocar en un vaso de precipitados los electrodos que constituyen el arreglo electroquímico. Se colocó una barra de grafito como electrodo de trabajo y un alambre de cobre como contra-electrodo. El voltaje de operación utilizado fue de 12 Volts.

B. *Síntesis de titania*

La síntesis del dióxido de titanio (anatasa) se realizó mediante el método sol-gel [14] y se menciona a continuación: Para comenzar se añadieron 20 ml de butóxido de titanio a 200 ml de agua destilada en un vaso de precipitados. Esto generó un precipitado blanco que fue separado del líquido mediante decantación. Posteriormente el precipitado fue redispersado en agua destilada que contenía una solución al 0.1 M de ácido nítrico y ácido acético glacial en una relación molar 9/1 (ácido acético/butóxido de titanio).

C. *Síntesis de nanocompósitos de titania/grafeno*

La obtención de los compósitos de titania /grafeno se realizó mediante el mezclado de los precursores en una proporción 50/50 dentro de viales cilíndricos. Después del mezclado se realizó una sonicación por una hora.

D. *Caracterización de las muestras*

El equipo empleado para la identificación de las fases cristalinas de los precursores fue el Sistema de difracción de rayos X modelo D8 ADVANCE DAVINCI. Las muestras se analizaron con la técnica convencional (geometría Bragg-Brentano) y el grafeno adicionalmente con la técnica de haz rasante. De manera general, las muestras se corrieron en un rango de 2θ de 5° a 80°, con un incremento de 0.2° en el ángulo de lectura, cada 0.5 segundos. Para el análisis de la morfología de las muestras, se utilizaron varios equipos: un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) de la marca JEOL, modelo JSM 7600F en los modos de electrones secundarios y modo topográfico, un Microscopio Electrónico de Transmision (TEM), modelo Tecnai Supertwin con emisión de campo. El instrumento empleado para la obtención del espectro Raman de la muestra de grafeno exfoliado en solución de té negro es un microscopio Bruker Optics Senterra dispersiva Raman equipado con 532nm, 785nm y 633 nm láser. La configuración utilizada fue: láser de 532 nm, potencia de 5mW y tiempo de 5 segundos.

E. *Evaluación de propiedades fotocatalíticas de los materiales.*

La evaluación de las propiedades fotocatalíticas de los materiales obtenidos consiste en medir la degradación del compuesto orgánico 4 clorofenol debido a la acción del fotocatalizador bajo luz ultravioleta. Los parámetros establecidos para las pruebas de fotocatálisis son: concentración de 30 ppm del 4 clorofenol, volumen de 150 ml de la solución de 4 clorofenol, 0.8 g de fotocatalizador por litro de solución de 4 clorofenol, que con un volumen de 150 ml corresponde a 0.12 g de fotocatalizador. La luz de ultravioleta tiene una potencia de 8 W y genera la luz que genera tiene una longitud de onda de 24 nm. El tiempo de cada prueba es de 120 minutos y se retira una muestra cada 15 minutos.

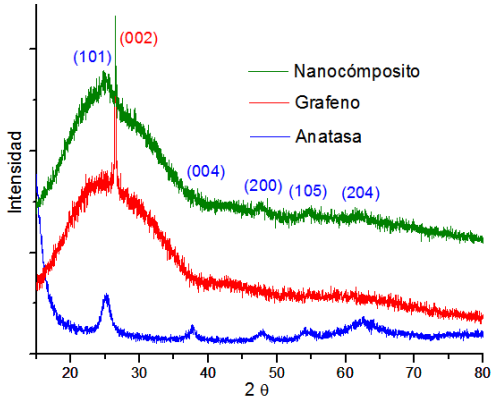
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. *Identificación de fases cristalinas presentes en el compósito anatasa-grafeno*

En la gráfica de la Fig.1 se observa una comparación de los difractogramas obtenidos de los precursores de anatasa y grafeno, además del compósito. En la muestra de grafeno precursor destaca principalmente el pico que se encuentra a 2θ = 26.4 ° (002), el cual es característico del grafito [15][16], y también se atribuye al grafeno u óxido de grafeno reducido, tomando en cuenta que con este último, el pico es mucho más ancho, pareciendo una señal amorfa [16][17][18].

El pico más relevante en la muestra de anatasa obtenida con el método sol-gel es el que se encuentra alrededor de 25.3° y que es característico de la fase cristalina de anatasa [19][20]. Otros picos también se atribuyen a la anatasa y se pueden observar en el patrón resultante: 37.8° (004), 48° (200), 53.9° (105) y 62.7° (204). Tanto los picos característicos del grafito y del grafeno, así como los distintos picos de la anatasa continúan presentes en el difractograma del nanocompósito anatasa/grafeno.

Fig. 1. Comparación de los patrones de DRX de grafeno, anatasa y compósito anatasa-grafeno.

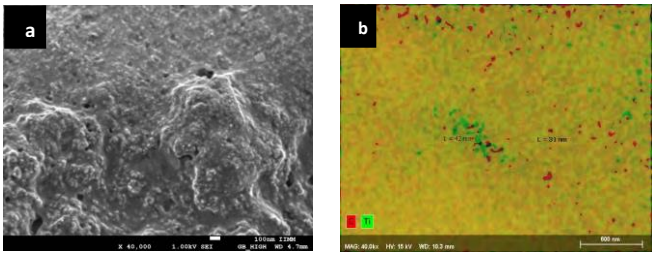


B. *Morfología del compósito titania/grafeno*

En la Fig.2 se muestran las imágenes obtenidas con el MEB del compósito sintetizado (sólo con agitación). Con altas amplificaciones (Fig.2a) pareciera observarse una base de grafito exfoliado con algunas partículas de anatasa sobre dicha base, o incluso por debajo, en capas más profundas. Se observa una morfología distinta a la que se observaba en las muestras de grafito sonicado y anatasa por sí solos, lo cual es congruente con otras investigaciones [21][22]. El análisis de EDS con el modo de mapeo elemental nos permite distinguir las zonas en donde se encuentra cada elemento. En la Fig.2b, el carbono está en color rojo y el titanio en color verde, la mezcla

resultante de ambos elementos y en consecuencia de ambos colores se muestra en amarillo. Se puede notar que el color que más está presente en la muestra es el amarillo (mezcla de titanio y carbono), seguido de unas zonas en donde sólo se ve verde (titanio) y por último, algunos puntos rojos (carbono). Además se llevó a cabo una medición de las zonas verdes (titanio) y rojas (carbono) que indican la presencia de zonas de partículas nanométricas de titanio (42 nm) y carbono (31 nm).

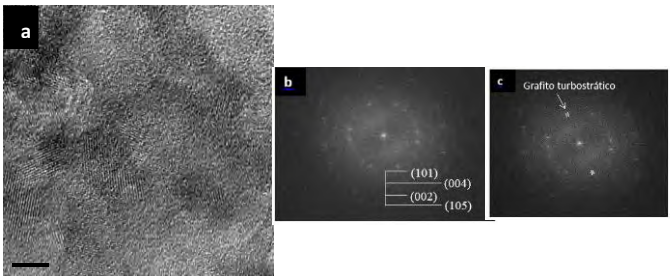
Fig. 2. Imágenes de MEB del compósito anatasa-grafeno (a) Vista general del compósito obtenido (b) mapeo elemental del compósito.



C. *Identificación de planos cristalinos y fases presentes en el compósito titania/grafeno*

El compósito anatasa-grafeno mezclado mediante agitación y ultrasonido también fue analizado con el Microscopio Electrónico de Transmisión con el objetivo de observar la interacción de las fases cristalinas de los precursores. En la Fig.3a se presenta una imagen a muy altas amplificaciones del compósito anatasa-grafeno en donde se pueden ver diferentes planos cristalinos, así como algunas zonas aparentemente amorfas. Realizando una transformada de Fourier a esta imagen se obtiene el patrón de puntos y anillos de la Fig. 3b, con el que se indexan los diferentes planos cristalinos de la muestra. A partir de los anillos y determinando la distancia interplanar para posteriormente comparar con las bases de datos, se confirma la presencia de los planos (101), (004), (002) y (105) pertenecientes al precursor de anatasa. Los puntos de la transformada de Fourier de la Fig.3c corresponden a una distancia interplanar de 0.344 nm aproximadamente, que según la bibliografía se puede atribuir a grafito turbostrático [23][24], es decir, grafito desordenado producto del proceso de exfoliación electroquímica, que posee una distancia interplanar mayor a la del grafito ordenado (0.335 nm).

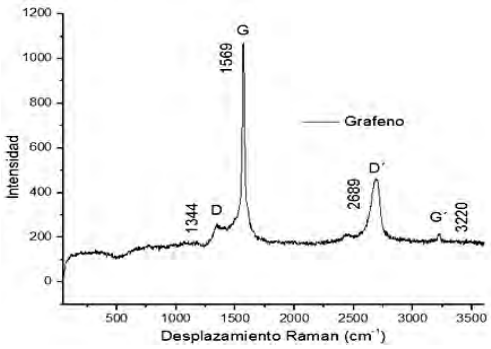
Fig. 3. Imágenes de TEM del compósito de anatasa y grafeno mezclado con ultrasonido (a) vista general del compósito a muy altas amplificaciones (b) patrón de anillos de los planos cristalinos de anatasa, (c) patrón de puntos correspondientes al grafito turbostrático.



D. *Espectroscopia Raman para confirmar la exfoliación de las capas de grafito.*

El espectro Raman de la muestra de grafeno exfoliado en solución de té negro se muestra en la Fig.4. Los picos obtenidos corresponden a las bandas características del grafeno: D (1344), G (1569) D´ (2689) G´ (3220). La banda D indica la presencia de defectos o bordes en las muestras de grafeno [25], que se pudieron observar mediante MEB y MET. La intensidad del pico G es relativamente elevada, comparada con la intensidad que se presenta en muestras de grafeno monocapa, que es bastante menor [26]. La banda D´ en el espectro obtenido se asemeja bastante a la del grafeno de unas cuantas capas. La banda D´ del grafeno monocapa no presenta sub-picos, a diferencia del grafeno bicapa que cuenta con 4 sub-picos y del grafeno de unas cuantas capas y el grafito que poseen 2 sub-picos [26].

Fig. 4. Espectro Raman de la muestra de grafeno exfoliado en solución de té negro.



IV. CONCLUSIONES

La estrategia experimental permitió obtener un nano-compósito anatasa-grafeno con una alta homogeneidad prácticamente a nivel atómico. La estructura resultante corresponde a la mezcla mecánica de las dos fases anatasa y grafeno, a una escala nanométrica, lo cual fue confirmado mediante difracción electrónica (MET), difracción de Rayos X y microscopia de emisión de campo de alta resolución en modo de análisis químico. La difracción electrónica permitió identificar un tipo de grafeno desordenado del tipo reportado en la literatura como turbostrático, resultante del proceso electroquímico de exfoliación. El espectro Raman de la muestra de grafeno exfoliado mediante sonicación de grafito en solución de té negro permitió confirmar que se realizó adecuadamente la exfoliación de las capas de grafito unidas por enlaces de Van der Waals y se obtuvo grafeno de unas cuantas capas. Las pruebas de degradación de 4 clorofenol bajo luz ultravioleta en presencia de grafeno y anatasa como catalizadores permitirán comprobar la viabilidad de estos materiales en aplicaciones de fotocatálisis.

REFERENCIAS

[1] T. Lavanya, K. Satheesh, M. Dutta, N. V. Jaya, and N. Fukata, "Superior photocatalytic performance of reduced graphene oxide wrapped electrospun anatase mesoporous TiO 2 nanofibers," *J. Alloys Compd.*, 2014.

[2] M. Li, G. Huang, Y. Qiao, J. Wang, and Z. Liu, "Biocompatible and freestanding anatase TiO 2 nanomembrane with enhanced photocatalytic performance," vol. 305706, 2013.

[3] E. X. Bingan Lu, Chengquan Zhu, Zhenxing Zhang, Wei Lan, "Preparation of highly porous TiO 2 nanotubes and their catalytic applications †," pp. 1375–1379, 2012.

[4] M. S. A. Sher Shah, A. R. Park, K. Zhang, J. H. Park, and P. J. Yoo, "Green synthesis of biphasic TiO 2-reduced graphene oxide nanocomposites with highly enhanced photocatalytic activity," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 8, pp. 3893–3901, 2012.

[5] H. J. Choi, S. M. Jung, J. M. Seo, D. W. Chang, L. Dai, and J. B. Baek, "Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and supercapacitors," 2010.

[6] F. Liu, C. W. Lee, and J. S. Im, "Graphene-Based Carbon Materials for Electrochemical Energy Storage," *J. Nanomater.*, vol. 2013, pp. 1–11, 2013.

[7] E. L. Wolf, *Applications of Graphene: An Overview*. 2014.

[8] W. Geng, H. Liu, and X. Yao, "Enhanced photocatalytic properties of titania–graphene nanocomposites: a density functional," pp. 6025–6033, 2013.

[9] H. I. Lee and S. Park, "One-Pot Synthesis of Reduced Graphene Oxide / Anatase Titanium Dioxide Composites for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue," vol. 18, no. 9, pp. 6173–6179, 2018.

[10] K. Zhou, Y. Zhu, X. Yang, X. Jiang, and C. Li, "Preparation of graphene–TiO_2 composites with enhanced photocatalytic activity," *New J. Chem.*, vol. 35, no. 2, pp. 353–359, 2011.

[11] D. Nguyen Xuan Sanga, Tran Thanh Tungb, Pham Thi Lan Huonga, Nguyen Huu Thoc and Losic, "Heterojunction of graphene and titanium dioxide nanotube composites for enhancing photocatalytic activity," 2018.

[12] L. Chen, S. Yang, L. Mu, and P. Ma, *Three-dimensional titanium dioxide/graphene hybrids with improved performance for photocatalysis and energy storage*. 2017.

[13] T. Lavanya, K. Satheesh, M. Dutta, N. V. Jaya, and N. Fukata, "Superior photocatalytic performance of reduced graphene oxide wrapped electrospun anatase mesoporous TiO 2 nanofibers," *J. Alloys Compd.*, 2014.

[14] O. Muñiz-Serrato and J. Serrato-Rodríguez, "Nanostructuring anatase through the addition of acetic acid by the sol-gel low temperature aqueous processing," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 6, pp. 8631–8635, 2014.

[15] Z. Q. Li, C. J. Lu, Z. P. Xia, Y. Zhou, and Z. Luo, "X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon," *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 8, pp. 1686–1695, 2007.

[16] D. Kim, S. J. Yang, Y. S. Kim, H. Jung, and C. R. Park, "Simple and cost-effective reduction of graphite oxide by sulfuric acid," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 9, pp. 3229–3232, 2012.

[17] H. Ding, S. Zhang, J.-T. Chen, X.-P. Hu, Z.-F. Du, Y.-X. Qiu, and D.-L. Zhao, "Reduction of graphene oxide at room temperature with vitamin C for RGO–TiO2 photoanodes in dye-sensitized solar cell," *Thin Solid Films*, vol. 584, no. 0, pp. 29–36, 2015.

[18] C. Xu, R. Yuan, and X. Wang, "Selective reduction of graphene oxide," *New Carbon Mater.*, vol. 29, no. 1, pp. 61–66, 2014.

[19] K. Yanagisawa and J. Ovenstone, "Crystallization of Anatase from Amorphous Titania Using the Hydrothermal Technique : Effects of Starting Material and Temperature," pp. 7781–7787, 1999.

[20] R. K. Wahi, Y. Liu, J. C. Falkner, and V. L. Colvin, "Solvothermal synthesis and characterization of anatase TiO 2 nanocrystals with ultrahigh surface area," vol. 302, pp. 530–536, 2006.

[21] Y. L. Zhong, Z. Tian, G. P. Simon, and D. Li, "Scalable production of graphene via wet chemistry: Progress and challenges," *Mater. Today*, vol. 18, no. 2, pp. 73–78, 2015.

[22] T. N. Lambert, C. a Chavez, B. Hernandez-sanchez, P. Lu, N. S. Bell, A. Ambrosini, T. Friedman, T. J. Boyle, D. R. Wheeler, and D. L. Huber, "Synthesis and Characterization of Titania - Graphene Nanocomposites," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 19812–19823, 2009.

[23] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Can?ado, A. Jorio, and R. Saito, "Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 11, p. 1276, 2007.

[24] S. Dimovski, A. Nikitin, H. Ye, and Y. Gogotsi, "Synthesis of graphite by chlorination of iron carbide at moderate temperatures," *J. Mater. Chem.*, vol. 14, no. 2, pp. 238–243, 2004.

[25] H. Scientific, "Graphene Studies using Raman Spectroscopy," pp. 1–3, 2004.

[26] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, and C. Stampfer, "Spatially resolved Raman spectroscopy of single-and few-layer graphene," *Nano Lett.*, vol. 7, pp. 238–42, 2007.

Aceites potenciales para la generación de biodiesel.

K.J Salamanca Izaguirre, E.Y. Barrientos Gurrola, M.R. Sánchez Díaz, R. Vivar Ocampo, O.D. Armendáriz Ibarra
Escuela de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología
Universidad Autónoma de Baja California
Tijuana, México
salamanca.karla@uabc.edu.mx

***Resumen*— Este proyecto cubre aspectos relacionados con la generación de biodiesel por medio de biomasa de tipo oleaginosa, así como aspectos de sustentabilidad y la capacidad de producción de aceites con potencial de generar biodiesel.**

Keywords—aceites; biodiesel; biomasa; semillas.

I. Introducción

El uso de combustibles fósiles genera una gran cantidad de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), causando un impacto negativo al medio ambiente.

En México la Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos define al biodiesel: "combustible que se obtiene por la transesterificación de aceites de origen animal o vegetal" [1]. La producción de biodiesel está limitada por el origen del aceite empleado, pues la inversión económica en la producción varía en función a la materia prima. Como materia prima se utilizaron cuatro semillas diferentes: de chía (Salvia hispánica), de girasol (*Helianthus annuus)*, de higuerilla (*Ricinus communis)* y de jojoba (*Simmondsia chinensis)*. Seleccionadas debido a la abundancia que tenemos en la región de Baja California.

De aquí surge este proyecto de investigación aplicada, por la necesidad existente de buscar alternativas energéticas capaces de sustituir o minimizar el consumo de combustibles fósiles, como consecuencia de la escasez de este tipo de combustibles

II. Marco Teórico

A. Energías Renovables

La energía que es obtenida por fuentes renovables, es aquella energía que se genera en procesos cíclicos, con periodos de tiempos cortos, por lo que su cantidad de generar energía no está limitada.

El uso de fuentes renovables ha permitido tener una alternativa para la obtención de "energía limpia", estos recursos ayudan a reducir los impactos ambientales, producir residuos secundarios mínimos, disminuir la dependencia a combustibles fósiles, crear mercados de explotación y una reducción del efecto invernadero y cambio climático [2].

En los últimos años las energías renovables han cobrado gran importancia, debido al daño que se le ha generado al ambiente, es por eso gran cantidad de proyectos se han enfocado en el estudio y generación de energía por medio de fuentes renovables como son: energía solar, energía eólica , energía hidráulica, energía geotérmica, bioenergía y biomasa. En este trabajo nos enfocaremos en la bioenergía y biomasa.

B. Bioenergía

Este tipo de energía utiliza la biomasa (materia orgánica) como energético, ya sea por combustión directa o mediante su conversión en combustibles gaseosos como el biogás o líquidos como bioetanol o biodiesel.

Una de las energías no convencionales que ha tenido un mayor impulso, debido al impacto positivo que tiene sobre el medio ambiente, la seguridad y el suministro energético es la biomasa [3].

C. Biomasa.

La Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) define a la biomasa como el conjunto de plantas terrestres y acuáticas, junto con sus derivados, subproductos y residuos producidos en su transformación.

El uso de biomasa obtenida a partir de residuos de cultivos que son compartibles tanto con los alimentos y la producción de energía e incluso de desechos orgánicos ha permitido tener un enfoque alternativo para la obtención de energía a partir de la biomasa

En la actualidad el uso de la biomasa como productora de energía ha aumentado el interés de las investigaciones, este ha sido tal que el 56% de las publicaciones en materia de energía renovable se dirige a su investigación [4].

III. Biocombustibles

Los biocombustibles de origen biológico que no se han fosilizado son llamados biocombustibles. En la actualidad el uso de biocombustibles ha aumentado debido a las diversas ventajas que presenta, por ejemplo: no son contaminantes, son accesibles, seguros y son obtenidos de fuentes renovables. Por otra parte el uso de biocombustible ha sido considerado como una nueva tecnología que está al alcance tanto de países en desarrollo, como países avanzados, añadiendo además que los países en desarrollo presentan diversas ventajas, tales como la disponibilidad del suelo, las condiciones climáticas y los bajos costos laborales. Los biocombustibles pueden ser clasificados atendiendo a varios criterios; sin embargo se tomará en cuenta a la clasificación por su aspecto y por generaciones (de acuerdo al insumo o materia prima, así como la tecnología necesaria para producirlo). En la tabla 1 se muestra la clasificación por su aspecto físico:

Tabla 1

Clasificación de biocombustibles según su aspecto físico	
Aspecto físico	***Ejemplo de biocombustible***
Sólido	Leña y astillas Carbón vegetal
Líquido	Aceite vegetal Bioetanol y bioalcoholes
Gaseoso	Biogás de origen muy diverso

A. Clasificación por generaciones

- Biocombustible de primera generación. Son aquellos procedentes de insumos agrícolas, cultivos alimentarios que tienen un alto contenido de almidón, azucares y aceites. La tecnología utilizada es la fermentación para el caso de los azucares y la transesterificación de los aceites y grasas.
- Biocombustibles de segunda generación. Son los procedentes de residuos agrícolas y forestales, los compuestos aprovechados son la lignina, celulosa y hemicelulosa. Los procesos llevados a cabo son la sacarificación y el Fischer- Tropsch. Su principal ventaja es que no hay desvío de alimentos (como en los de primera generación) para producir el biocombustible, sin embargo la disminución de emisión de GEI es casi nula.
- Biocombustible de tercera generación. Se basan en cultivos energéticos. Los procesos aún están en fase de desarrollo. Tiene como ventaja la obtención de combustibles de primera generación si el uso de alimentos, sin embargo requiere de campos donde se genere, lo que incluye quitar una parte a la cosecha de alimentos, la emisión de GEI se ve disminuida.

El uso de biocombustibles de primera generación ha sido considerada de mayor importancia y uso debido al periodo que se requiere para obtener al biocombustible, además de que los costos, aunque dependen de la materia a utilizar, suelen ser más baratos en comparación con los de otras generaciones. Por otra parte los biocombustibles líquidos para el transporte han llamado la atención de diversos países debido a su capacidad de renovación, disponibilidad y la reducción de emisiones de GEI. Dentro de los biocombustibles líquidos, el uso e investigación hacia el biodiesel ha cobrado importancia en los últimos años debido a la cantidad de beneficios que ofrecen al ser empleados en el transporte. Finalmente la industria de los biocombustibles representa una fuente importante de ingresos para los países en desarrollo, ya que la mayoría presentan la ventaja de tener disponibilidad de suelo, condiciones climáticas favorables para la agricultura y costos laborales más bajos, además ofrece la ventaja de reducir su dependencia de las importaciones de petróleo [5].

B. Biodiesel

El biodiesel se define como un metil éster obtenido a partir de aceites vegetales con características similares al diésel, que puede sustituirlo total o parcialmente al combustible de motores de combustión interna, puesto que su uso representa una excelente opción desde el punto de vista ecológico al reducir las emisiones de CO_2 [6].

Generalmente las personas llaman biodiesel a cualquier combustible para motores diésel que sea originado de vegetales, como los aceites. Sin embargo, las definiciones de biodiesel que poseen mayor consistencia técnica son aquellas que caracterizan su composición química (mono-alquil ésteres de ácidos grasos), su origen (vegetal), su empleo y sus características técnicas [7].

El biodiesel tiene en general un poder calorífico inferior al diésel (7.795 kcal/l vs 8.74 kcal/l), su viscosidad cinemática en general está entre 1.9 y 6.0 cSt, aunque este parámetro difiere sustancialmente del diésel (3-4.5 cSt), su densidad es de aproximadamente 878 kg/m³ a 15ºC de temperatura y su flash point o punto de inflamación llega a sobrepasar los 130°C, a diferencia del gasoil, cuyo punto de inflamación es de 60 a 80ºC, lo que lo hace más seguro al biocombustible como se puede observar en la tabla 2, retrasando así la auto ignición del combustible al inyectarse al motor, que reduce el peligro de incendio durante su manejo [8].

Tabla 2

Propiedades del biodiesel y diésel		
Datos fisicoquímicos	***Biodiesel***	***Diésel***
Composición	Ester metílico Ácidos grasos (C12-C22)	Hidrocarburo C10-C21
Poder calorífico inferior [kcal/kg]	9500	10800
Viscosidad cinemática a los 40°C, cSt	3.5-5.0	3.0-4.5
Peso específico [kg/m^3]	875-900	850
Azufre [%]	0	0.20
Punto de ebullición [°C]	190-340	180-335
Punto de inflamación [°C]	120-170	60-80
Punto de escurrimiento [°C]	-15 a 16	-35 a 15
Número de cetano	48-60	46

De la Tabla 2, se aprecia que el biodiesel presenta excelentes propiedades en cuanto a favorecer la adecuada combustión, tales como el número de cetano, que es más alto que en el diésel de petróleo retrasando la auto ignición del combustible al inyectarse al motor, igual sucede con el punto de inflamación, que reduce el peligro de incendio durante su manejo. Por otro lado este combustible de origen vegetal reduce los efectos contaminantes, por ejemplo, elimina completamente las emisiones de CO_2, reduce la producción de hollín entre un 40 a 60%, disminuye las emisiones de hidrocarburos entre un 10 y 15% [9].

C. Materias primas

Las principales materias primas para la obtención de biodiesel son los aceites vegetales y las grasas animales. Estos están compuestos principalmente por triglicéridos de cadena larga, los cuales pueden ser simples o mixtos, considerando si

los grupos subgrupos sustituyentes unidos a glicerina son iguales o distintos.

Entre las materias primas principales para la producción de biodiesel se encuentran:

- Aceites comestibles. Materia primas preferidas para la producción de biodiesel debido a que su composición de ácidos grasos genera un combustible de alta calidad y actualmente representa el 95% de los aceites empleados para la producción de biodiesel. Los aceites más utilizados son: cacahuate, canola, coco, girasol, maíz, palma.
- Aceites no comestibles. Considerando la gran demanda y alto costo de los aceites no comestibles en la industria alimentaria, en la actualidad, los aceites no comestibles se han convertido en los preferidos para la producción de biodiesel. Estos cultivos de origen silvestre contienen compuestos tóxicos y ofrecen altos rendimientos de aceite. Como son: algodón, neem, pongamiapinnata y ricino.
- Aceites residuales. Constituyen a uno de los productos de desecho de la industria de alimentos fritos y hogares. Considerandos en algunos países como materia prima para la producción de biodiesel.
- Residuos sólidos orgánicos. En la industria alimentaria la producción de residuos sólidos orgánicos puede significar un problema de almacenaje y de generación de gases como olores desagradables. u aprovechamiento en la obtención de aceites y grasas representa una opción viable para la producción de biocombustibles. Algunos ejemplos potenciales para este tipo de materia prima son la producción de grasas animales, como el cebo, caña de azúcar, madera, cebo [10].

Como materia prima tenemos de tipo aceite comestible y aceite no comestible, se utilizaron cuatro semillas diferentes: semilla de *Salvia hispánica* conocida como chía (aceite comestible), semilla de *Helianthus annuus* conocida comúnmente como girasol (aceite comestible), semilla de *Ricinus communis* conocida como higuerilla (aceite no comestible) y semilla *de Simmondsia chinensis* conocida como jojoba (aceite comestible).

Seleccionadas debido a la abundancia que tenemos en la región de Baja California. Las jerarquías taxonómicas de cada semilla se describen a continuación.

D. Salvia hispánica.

La chía, Salvia hispánica, es una especie que pertenece a la familia de aromáticas como la menta, el tomillo, el romero y el orégano. En la Tabla 3 se muestra la información sobre la jerarquía taxonómica de la chía.

Tabla 3

Taxonomía *Salvia hispánica*	
Jerarquía	***Descripción***
Reino	Planae-Planta
Subreino	Tracheobionta-Planta vascular
División	Magnoliophyta-Angiosperma
Clase	Magnoliopsida-Dicotiledónea
Subclase	Asteridae
Orden	Lamiales
Familia	Lamiaceace-Menta
Género	Salvia L-Salvia
Especie	Salvia hispánica L

La salvia hispánica tiene una altura entre un 1.0 y 1.5 metros, sus tallos son ramificados, de sección cuadrangular con pubescencias cortas y blancas. Las hojas opuestas con bordes aserrados miden de 80 a 100 cm de longitud, y 40 a 60 mm de ancho. Sus flores de color azul intenso o blancas se producen en espigas terminales, como se muestra en la Fig. 1 [11].

Fig. 1. Planta de Salvia Hispánica.

Las semillas son ovales, suaves, brillantes y miden entre 1.5 y 2.0 mm de longitud. Según la variedad, su color puede ser blanco o negro grisáceo con manchas irregulares que tienden a un color rojo oscuro, como se muestra en la Fig. 2 [12].

Fig. 2. Semilla de Salvia Hispánica.

E. Helianthus annuus

El género Helianthus pertenece a la familia Ateraceae y se le ha considerado desde 10 hasta 200 especies. Sin embargo, solo se reconocen 67, de las cuales 11 son especies anuales. El género se agrupa en cuatro secciones:

1) *Ciliares*
2) *Atrorubens*
3) *Agrestes*
4) *Helianthus*

El girasol silvestre se distribuye a lo largo de Estados Unidos de América y se encuentra en altitudes que van de 0 a 2500 msnm.

En la Tabla 4 se muestra la información sobre la jerarquía taxonómica del girasol [13].

Tabla 4.

Taxonomía *Helianthus annuus*	
Jerarquía	***Descripción***
Reino	Vegeta
División	Angiosperma
Clase	Dicotiledónea
Orden	Esterales
Familia	Asteraceace
Género	Helianthus
Especie	H. annuus L

Una vez fecunda la flor, el ovario se transforma en fruto y el ovulo en semilla. En botánica el fruto del girasol se llama aquenio, el cual es seco, indehiscente y se compone por el pericarpio y la semilla. Comúnmente se le denomina "semilla" o "grano". El pericarpio (cascara) es seco, fibroso y está separado de la semilla (almendra) a la cual protege. Su color puede ser blanco, estriado (negro y blanco), negro, pardo o rojizo, pero los más comunes son el estriado y el negro. El espesor de la cascara cambia con las variedades. Por lo general, la semilla de las variedades aceiteras es negra y tiene aproximadamente un 25% de cascara En la Fig. 3 se muestra la planta de girasol.

Fig. 3. Planta de Helianthus annuus

El aquenio (semilla) mide alrededor de 4 a 6 mm de ancho por 8 a 12 mm de largo. El contenido de aceite oscila entre 40 y 55% según la variedad y los efectos del ambiente donde se produce la semilla. El peso de 1000 semillas varía entre 40 y 80 gr., cambia por las causas citadas anteriormente.

Es común que las semillas tengan un tamaño variable según la posición que tengan dentro del capítulo: las grandes se encuentran en la periferia y las más pequeñas en el centro, como se muestra en la Fig. 4. En todas las semillas la cubierta (cascara) crece, aun cuando no hayan desarrollado el embrión.

Es normal que las semillas vanas muestren una apariencia plana o bollada. Dentro de una comunidad, frecuentemente se encuentran capítulos cuya parte central no presenta formación de semillas, y cuando llegan a la madurez se observa con apariencia de paja o basura; esta característica en híbridos, variedades y líneas mejoradas está determinada por dos factores: el carácter genético de la planta y su relación en condiciones climáticas adversas [14].

Fig. 4. Semilla de Helianthus annuus

F. Ricinus communis

Es una especie altamente invasora en algunos países de Aisa y Europa y en Estados Unidos, Costa Rica, Cuba, Jamaica, Puerto Rico, Argentina, Chile, Ecuador, Uruguay, Paraguay, México [15]. Es capaz de crecer rápidamente en climas templados y se ha escapado de los cultivos para convertirse en una maleza nociva.

En la Tabla 5 se muestra la información sobre la jerarquía taxonómica del ricino [16].

Tabla 5.

Taxonomía *Ricinus communis*	
Jerarquía	***Descripción***
Reino	Plantae Phylum-Magnoliophyta
Clase	Magnoliopsida
Orden	Malpighiales
Familia	Euphorbiaceae
Género	Ricinus
Especie	Ricinus communis L

Llega a medir hasta 6 m; de color verde claro a azul-grisáceo en ocasiones rojizo, en la Fig. 5 se muestra la planta. El tallo engrosado y ramificado. Presenta hojas alternas, pecioladas,

palmeadas con 5 a 11 lóbulos, dentadas, conservación palmatinervia. Flores masculinas con un perianto de 6 a 12 mm de largo, y las femeninas de 4 a 8 mm de largo. La raíz es pivotante y profunda.

Fig. 5. Planta Ricinus communis

El fruto es una cápsula subglobosa, con espinas cortas y gruesas y las semillas elipsoides, lisas, brillantes, de color café y gris; en la Fig. 6 se muestra la semilla del ricino. [17]

Fig. 6. Semilla de Ricinus communis

G. Simmondsia chinensis

La jojoba es un arbusto dioico, perenne, endémico del desierto sonorense, región que abarca el noroeste de México y el suroeste de Estados Unidos. Link y Schneider clasificaron esta planta con el nombre científico de *Simmondsia chinensis*. En la Tabla 6 se muestra la información sobre la jerarquía taxonómica de la jojoba.

Tabla 6.

Taxonomía *Simmondsia chinensis*	
Jerarquía	***Descripción***
Reino	Vegetal
División	Embriophyta
Clase	Angiospermae
Subclase	Dicotiledoneae
Orden	Buxaceales
Familia	Simmondsia
Especie	Chinensis

La planta de la jojoba mantiene su verdor durante todas las estaciones como se muestra en la Fig 7, las plantas machos son más altas y tienen menos poda natural, por no sufrir el estrés de la producción de la semilla, en cambio las hembras, sobre todo las buenas productoras de semilla pueden tener una muy pobre conformación vegetativa, se presenta como una planta dicotómica, se citan 4 diferentes formas de planta, las cuales pueden presentarse dentro de una misma población silvestre:

1) *Planta baja y postrada*
2) *Arbusto alto y denso (esférico)*
3) *De varias ramas largas decumbentes con una corona abiera e irregular*
4) *Con formación arbórea,con una corona variable*

Fig. 7. Planta de Simmondsia chinensis

Los frutos son en forma de cápsula dehiscentes, el color varia de verde amarillento y cafesoso, otros autores mencionan que el fruto es color café oscuro, parecido a la nuez.

La cápsula mide 1.5 cm de longitud conteniendo de 1 a 3 semillas, habiendo un alto porcentaje que tienen 2 semillas y en saco menos frecuentes se tienen 3 semillas, esta vaina es puntiaguda, ovalada y triangular, también la forma del fruto se compara con la de una bellota, esta crece rápidamente alcanzando su tamaño completo en 6 o 7 semanas, las cápsulas con 2 o 3 semillas serán más llenas que las de una semilla, hay plantas que producen frutos fasciculares los cuales brotan en un pedúnculo único, produciendo cápsulas dobles o triples ½ a 1/3 de la parte basal del fruto queda dentro del cáliz persistente de sépalos alargados.

Se mencionan fructificaciones de 2 o 6 cápsulas en fascículos y otro fructificación múltiple de hasta 10 frutos reunidos, en la Fig. 8 se muestra la semilla de jojoba.

Fig. 8. Simmondsia chinensis

IV. Ventajas y Desventajas del Biodiesel

La obtención y uso del biodiesel trae ventajas innumerables, así como desventajas, entre las que se destacan las siguientes:

A. *Ventajas*

No requiere mayores modificaciones para su uso en motores diésel comunes. Permite al productor agropecuario autoabastecerse de combustible y a países agrícolas independizarse de los países productores de petróleo. Tiene un gran poder de lubricación y minimiza el desgaste del motor. Se ha mostrado por muchos estudios como una alternativa de combustible que reduce las emisiones de: monóxido de carbono (CO), hidrocarburos (HC), dióxido de azufre (SO_2), hidrocarburos aromáticos poli cíclicos (HAP), y material particulado (PM), en comparación con el combustible diésel. Su rendimiento en motores es similar al diésel común. Puede utilizarse en mezclas con gasoil común en cualquier proporción.

Reduce en gran medida los humos visibles durante el arranque. Posee una gran biodegradabilidad. Es aproximadamente diez veces menos tóxico que la sal común de mesa. Su transporte y almacenamiento es más seguro dado su alto flash point. No contiene azufre, y permite el uso de catalizadores. No es nocivo para la salud humana, para la vegetación, los animales vivos y no daña monumentos y/o edificios. El olor de combustión asemeja el olor a fritura, a diferencia del olor del gasoil [19].

B. *Desventajas*

Presenta elevados costos de materia prima, aunque en el caso de Colombia por ser un país agrícola y pecuario no habría problema. Su combustión puede acarrear un aumento de óxidos de nitrógeno. Presenta problemas de fluidez a bajas temperaturas (menores a 0ºC). Presenta escasa estabilidad oxidativa, y su almacenamiento no es aconsejable por períodos superiores a seis meses. Su poder solvente lo hace incompatible con una serie de plásticos y elementos derivados del caucho natural, y a veces obliga a sustituir mangueras en el motor. Su carga en tanques ya sucios por depósitos provenientes del gasoil puede presentar problemas cuando por su poder solvente "limpia" dichos depósitos [20].

V. Metodología

A. *Materia prima*

Una muestra de 500 g de cada una de las cuatro semillas fueron recolectados (chía, girasol, higuerilla, jojoba).

B. *Preparación de la semilla:*

Consistió en limpiar las semillas con agua y jabón neutro, en los casos donde la semilla tenían cascara esta fue retirada manualmente, posterior a esto las semillas se cortaron en trozos pequeños para ser licuado con mayor facilidad. Enseguida se procedió a calentar las semillas a fuego lento hasta que la misma tomara unos tonos dorados.

C. *Extracción de aceite:*

Se obtuvo el aceite de la semilla utilizando el método de Termo batido y/o prensado.

Para el proceso de Termo batido se licuaron las semillas agregándole 1 L de agua por cada 500 g. Una vez licuada la mezcla se calentó hasta llegar a punto de ebullición, posterior a esto se separa la parte solida de la liquida por medio de un filtrado de malla de tela. El residuo orgánico solido se utiliza como composta para lombriz, en este proceso cada residuo fue aprovechado.

Al residuo líquido se le añadió ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) para acelerar el proceso de decantación. Ya separado se extrajo la parte lechosa con una jeringa, se calentó a fuego medio hasta que hierva, dando como resultado un aceite con impurezas. El aceite obtenido se filtró hasta obtener un aceite puro (este paso fue repetido hasta obtener el aceite más puro posible).

El proceso de prensado fue utilizado únicamente paras las semillas de alto contenido de aceite (35% o mayor), las semillas ya preparadas se colocaron dentro de una malla de tela, para evitar derrame de la materia sólida, son colocadas dentro de una prensa, por medio de un prensado frío.

D. *Caracterización del aceite:*

1) *Espectrofotometría*

Es un método científico utilizado para medir cuánta luz absorbe una sustancia química, midiendo la intensidad de la luz cuando un haz luminoso pasa a través de la solución muestra, basándose en la Ley de Beer-Lambert, y nos servirá para medir la cantidad de un producto químico conocido en una sustancia. El equipo utilizado para estas pruebas fue el espectrofotómetro visible GENESYS 20 de la marca Thermo Scientific, como se muestra en la Fig. 9.

Se realizó una comparación entre los aceites extraídos contra los aceites de tipo comercial.

Se añadieron dos tubos de ensayo que funcionaran como patrones (Pruebas de blanco), uno de colesterol y el otro de triglicéridos. A cada tubo se le agregó 10 µl del aceite correspondiente, con ayuda de una pipeta automática (Se preparan unos tubos para triglicéridos y otros para colesterol).

A cada tubo de ensayo se le agrega 1 ml del reactivo de triglicéridos y 1 ml del reactivo de colesterol. Se leyó λ505 nm contra prueba de blanco de triglicéridos para ajustar a cero de absorbancia el espectrofotómetro. Posterior a esto se colocó

cada una de las muestras para triglicéridos y luego de colesterol dentro del espectrofotómetro, el resultado será la absorbancia.

Por medio de la Ley de Beer-Lambert se determina cuanto aceite hay en la solución de 200 mg por cada decilitro.

Fig. 9. Espectrofotómetro

2) Cromatográfía en capa fina

Este método consiste en la separación de una mezcla de dos o más compuestos por distribución entre dos fases inmiscibles: una fase móvil, llamada también activa, que transporta las sustancias que se separan y que progresa en relación con la otra, denominada fase estacionaria. La fase móvil puede ser un líquido o un gas y la estacionaria puede ser un sólido o un líquido.

El procedimiento consistió en colocar la placa de aluminio cubierta de una capa delgada con el absorbente (fase estacionaria). Para detectar los absorbentes que contuvieran indicadores de florescencia la placa se colocó dentro de un sistema de foto documentación UVP ChemiDoc-ItTS2 810 Imaging System a tres distintas longitudes de onda (285 nm, 302 nm y 365 nm), como se muestra en la Fig.10.

Fig. 10. Sistema de fotodocumentación.

Posterior a esto se colocó la placa dentro de un recipiente cerrado y limpio con yodo, esto para provocar que el eluyente (fase móvil) ascendiera por capilaridad por la placa y arrastrará los componentes en forma diferenciada a lo largo de ésta, produciendo "manchas" de los componentes. Permitiéndonos también obtener el frente de resolución (Rf).

VI. Resultados

1) Extracción de aceite

Para determinar el rendimiento de la extracción de los aceites se obtuvo por medio de la ecuación (1).

$$P = \frac{M_2}{M_1} * 100 \qquad (1)$$

Donde P es el porcentaje de rendimiento de la extracción (%), M_2 es la masa final del aceite (kg), M_1 masa inicial del material vegetal (kg), 100 es un factor matemático. El resultado del rendimiento de cada aceite se muestra en la tabla 7.

Tabla 7.

Rendimiento de la extracción de los aceites	
Aceite	***P (%)***
Chia	30
Girasol	26
Higuerilla	40
Jojoba	36

*Valores redondeados

2) Espectrofotometría

Para obtener la relación de cantidad de aceite hay en la solución de 200 mg por cada decilitro se utilizó la ley de Beer-Lambert (2).

$$\frac{ABS_M}{ABS_P} * 200 \frac{mg}{dl} \qquad (2)$$

Se realizó una comparación entre los aceites extraídos y aceites comerciales de la misma semilla, con la finalidad de tener un punto de referencia y mejores discusiones. Tipos lineales hace referencia a la cantidad de triglicéridos presentes en el aceite, y tipo esteroides hace referencia al colesterol que este tienen. En la tabla 8 se observan los resultados de los aceites extraídos; donde prueba de blanco (Pb), aceite de chía extraído (C_A), aceite de girasol extraído (G_A), aceite de higuerilla extraído (H_A), aceite de jojoba extraído (J_a).

Tabla 8.

Aceites extraídos				
	Tipos Lineales		***Tipo Esteroides***	
λ505 nm	ABS	[mg/dL]	ABS	[mg/dL]
Pb	0.371	-	0.154	-
C_A	.220	118.59	0.363	471.42
G_A	0.465	250.67	0.390	506.49
H_A	0.218	283.11	0.033	30
J_A	0.223	289.6	0.003	0.2727

En la tabla 9 se muestran los resultados de los aceites comerciales nivel cosmético; donde prueba de blanco (Pb), aceite de chía comercial (C_C), aceite de girasol comercial (G_C), aceite de higuerilla comercial (H_C), aceite de jojoba comercial (J_C).

Tabla 9.

Aceites extraídos				
	Tipos Lineales		***Tipo Esteroides***	
λ505 nm	ABS	[mg/dL]	ABS	[mg/dL]
Pb	0.371	-	0.154	-
C_c	0.056	30.18	0.207	268.83
G_c	0.051	27.49	0.181	235.06
H_c	0.253	136.4	0.213	476.6
J_c	0.500	269.5	0.097	276.6

3) Cromatografía en capa fina

Los resultados de provocar que el eluyente (fase móvil) ascendiera por capilaridad por la placa y arrastrará los componentes produciendo "manchas" de los componentes en la placa de aluminio se muestran en la Fig 11.

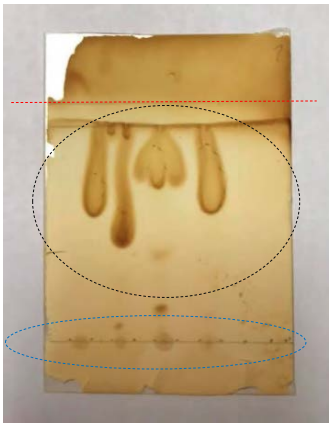


Fig. 11. Frente de resolución

En la Fig. 11, la línea punteada de color rojo representa el frente del eluyente, la zona punteada de color negro se observa el comportamiento de las muestras, la zona punteada de color azul representa la zona en donde fue aplicada la muestra inicialmente.

Para obtener la relación de distancias de las condiciones en las cuales se corre la muestra, se obtuvo el frente de resolución (Rf), como se muestra en la ecuación (3).

$$Rf = \frac{(a)}{(b)} \tag{3}$$

Donde (a) es distancia que recorre la muestra desde el punto de aplicación, y la (b) distancia que recorre el disolvente hasta el frente del eluyente. Los resultados del Frente de Resolución de los aceites se muestran en la tabla 10.

Tabla 10

Frente de resolución	
Muestra de aceite	***Rf***
Girasol	0.75
Higuerilla	0.55
Chía	0.8
Jojoba	0.75

En la Fig. 11 se observan las muestras de los aceites extraídos, utilizadas para la cromatografía en capa fina.

Fig. 11. Muestras de aceite extraído

VII. Conclusiones

Es una realidad que uno de los problemas más latentes de la última década, destaca el alto índice de contaminación que se presenta en el planeta, este representa un problema de carácter global y no realiza excepciones con ningún país, es por eso que la necesidad generación de energías limpias y renovables tiene tanto peso.

El biodiesel, dadas las ventajas técnicas y ambientales que ofrece constituye a la mejor alternativa para sustituir parcial o totalmente al combustible diésel derivado del petróleo. He aquí el motivo de este estudio, analizando el potencial para generar biodiesel a partir de aceites vegetales, comestibles y no comestibles.

Con base a los resultados obtenidos en el proceso de extracción de aceite podemos concluir que se optimizó el método de extracción, con un mínimo de generación de residuos contaminantes y dándole un seguimiento al subproducto generado.

La relación de extracción de aceite por masa de semilla es de más de 100 ml por cada 500 g. Dando como resultado rendimientos en la extracción de aceites dentro de los rangos de 25-40 %; siendo la semilla de higuerilla la de mayor y la de girasol de menor rendimiento.

Analizando los resultados de la tabla 8 y 9, se concluye que los aceites obtenidos resultaron ser más limpios, con mejor calidad en tipo lineal en comparación a los de tipo comercial. Siendo esto último favorable, debido a que la teoría nos dice que la producción de biodiesel de origen vegetal, idealmente, la materia prima debe contar con alto contenido de triglicéridos.

Los resultados reflejados en la placa de aluminio sometida a yodo nos permite suponer que, de las cuatro semillas, el aceite de girasol contiene un compuesto que nos indica fluorescencia. Cada "mancha" reflejada en la placa nos indica la presencia de un compuesto, y a simple vista de las cuatro muestras el aceite de chía es el que más compuestos parece tener; esto se puede comprobar realizando una prueba en un cromatógrafo de gas. Se sabe con seguridad es que todo compuesto que contenga carbono absorberá el yodo, y toda sustancia susceptible de ser oxidada es capaz de entregar energía. Es decir, los aceites extraídos de las cuatro semillas pueden ser utilizados como insumo principal para la producción del biodiesel.

Una vez analizando todos los resultados, cabe destacar que todos los aceites extraídos cumplen con las características para la producción de biodiesel. Las innovaciones realizadas en el proceso de extracción de aceite demostraron un método eficaz, eficiente y con bajos costos de producción, obteniendo aceites más limpios y con las características óptimas para llevar a cabo la transesterificación.

Reconocimientos

La realización de este proyecto fue posible en primer lugar gracias a la cooperación brindada por la Dra. María Cristina Castañón Bautista quien estuvo pendiente de nuestros avances, y nos brindó su apoyo en todo momento.

A la Dra. María de los Remedios Sánchez Díaz quien amablemente nos brindó la confianza para utilizar su laboratorio

y poder realizar todas las pruebas requeridas, por su ayuda constante, en especial por su orientación metodológica.

Al Mtro. Oscar Diego Armendáriz Ibarra por seleccionarnos y confiar en nosotros para que este proyecto fuera llevado acabo, por su dirección y continuo estimulo durante todo el proceso hasta al final del mismo.

Se agradece a todas aquellas personas que en forma directa o indirecta contribuyeron a que este proyecto pudiera llevarse a cabo.

REFERENCIAS

[1] Federación, D. O. (01 de Febrero de 2008). Secretaría de Gobernación. Obtenido de Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos.

[2] N.L. Panwar a, S. K. (2011). Renovable y Sustenable Energía. Revista

[3] SENER, S. d. (2006).Energías Renovables para el desarrollo sustentable. México.

[4] Secretaría General de la Energía y Recursos Minerales. Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE). Biomasa. Manuales de Energías Renovables 5. Edición Especial Cinco Días. 1996.

[5] Salinas Callejas, E., & Gasca Quezada, V. (2009). Los biocombustibles. El Cotidiano, (157), 75-82.

[6] Encinar, J. M.; Sánchez, N.; Martínez, G. y García, L. (2011). Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content. Bioresource Technology, 102, 10907-10914.

[7] Andersen, O. y Weinbach, J.E. (2010). Residual animal fat and fish for biodiesel production. Potentials in Norway. Biomass and Bioenergy, 34 (8), 1183-1188.

[8] Larosa, R. (2003). Proceso para la producción de Biodiesel.

[9] Basha, S. A.; Gopal, K. R. y Jebaraj, S. (2009). A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13, 1628-1634.

[10] Balat, M. y Balat, H. (2010). Progress in biodiesel processing. Applied Energy, 87(6), 1815-35

[11] Martínez M (1959). Plantas Útiles de la Flora Mexicana. Ediciones de Botas, DF (México) pp. 198-202.

[12] Ramamoorthy T P (1985). Salvia L. En Flora Fanerógama del Valle de México. Volumen II (Dicotiledóneas). Eds. J Rzedowski, GC De Rzedowski, Instituto Politécnico Nacional de México, DF (México) pp. 298-310.

[13] Cabezas D M (2010). Modificaciones tecnológicas de lecitinas de girasol. Aplicaciones en el área alimentaria. Tesis Doctoral. Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA). Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (FCE-UNLP).

[14] O´Brien R (1998). Fats and Oils. Formulating and Processing for Applications. Technomic Publishing Co, Inc., Pennsylvania (USA).

[15] CABI. 2016. Ricinus communis. In: Invasive Species Compendium. Wallingford, UK: CAB International.

[16] Lim, T.K. 2012. Ricinus communis. In: Edible Medicinal And Non-Medicinal Plants. Lim. T.K. (Ed.). Aust Capital Terr, Australia. Springer Netherlands. 978-94-007- 1764-0. 484-502 pp.

[17] Vibrans, H. 2009. Ricinus communis. Malezas de México.

[18] GISD (Global Invasive Species Database). Euphorbiaceae. 2016.

[19] Lenoir, C. (2002). Análisis de la producción de Biodiesel.

[20] Shahid, E. M. y Jamal. J. (2011). Production of biodiesel: a technical review. Renew Sustain. Energy Rev, 15(9), 4732-45.

Validated hydrodynamic and electrochemical simulations of a cerium redox flow battery half-cell: mathematical and modelling aspects

Fernando F. Rivera, Berenice Miranda-Alcantará, German Orozco.
Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica.
Querétaro, México.
frivera@cideteq.mx

Carlos Ponce de León, Luis Fernando Arenas.
Faculty of Engineering and Physical Sciences
University of Southampton
Southamptom, United Kingdom

***Abstract*— Description of electrolyte fluid dynamics by mathematical models can be a powerful tool in the development of redox flow batteries and other electrochemical reactors. In order to determine their predictive capability, turbulent Reynolds-averaged Navier–Stokes (RANS) and free flow plus porous media (Brinkman) models were applied to compute local fluid velocities and single-pass reactant conversion taking place in a rectangular channel electrochemical flow cell used as the cerium positive half-cell.**

Calculated pressure drop and volumetric mass transport coefficients were validated by previously obtained experimentally data. Pressure drop values were better determined through RANS. However, in the case of mass transport, the suitable model was strongly dependent on the porosity and permeability of the electrode channel.

Keywords*— *CFD simulations, mass transport, porous media, pressure drop, redox flow battery, turbulent flow.

INTRODUCTION

Research and development in redox flow batteries (RFBs) has thrived due to the need for large- and medium-scale energy storage devices for renewable sources [1]. Market prices for intermittent photovoltaic and wind power continue to drop, motivating the implementation of scalable energy storage technologies in order to reduce curtailment and increase the efficiency and stability of the power grid. RFBs store electrochemical energy the reversible reactions of a pair of redox-active substances dissolved in a flowing electrolyte [2]. In these modular devices, energy capacity and power can be separated, offering a variety of operational modes, such as hour-long discharge, frequency regulation, and peak shaving [3].

In spite of its advantages, RFB technology has yet to achieve extensive implementation. While hefty upfront costs are being abridged by electrolyte leasing schemes, the improvement of reliability, cycle life cost and energy efficiency ought to be addressed by a renew consideration of electrochemical engineering in these devices [3]. Through a combination of realistic experiments and mathematical modelling, the following desirable features can be understood and optimized:

- Uniform, developed electrolyte flow though the porous electrodes.
- A reduction of pressure drop and its associated pumping energy cost.
- An increase in the mass transport of electroactive species to electrode surfaces.
- Control of cell potential losses (kinetic, ohmic and mass transport related).
- Effective reactant conversion per pass in batch recirculation vs. time.
- Prediction of state of charge (SOC) and cell potential during cycling.

Among the diverse proposed RFB chemistries [2], the cerium redox couple stands out for having a high standard electrode potential, 1.61 V in methanesulfonic acid (MSA), and proved scalability in electrochemical reactors [4]. Thus, it has been utilized as the positive half-cell of zinc-cerium RFBs [5, 6] and alternatives, such as the hydrogen-cerium fuel cell [7, 8].

In order to investigate their predictive capability on the considered electrode geometries, fluid flow and mass transport simulations are carried out using two different computational fluid dynamics (CFD) approaches: a fully turbulent flow model described by Reynolds-averaged Navier–Stokes (RANS) equations [9], and a classical porous media model given by Darcy-Brinkman relationships (plus 'free flow' in the non-

porous sections of the flow channel) [10]. It is important to note that previous modelling studies implementing a Brinkman approach have not clarified the influence of operational parameters such as flow velocities, pressure drop, local mass transport or conversion per pass. Hence, the aim of this work is to compare the fitting of calculated electrolyte pressure drop and single pass conversion of Ce(IV) ions (as during discharge of the positive half-cell) to the previously obtained experimental data in a laboratory flow cell.

EXPERIMENTAL SECTION

Electrodes

The Pt/Ti plate and mesh electrodes and their coating have already been described in detail elsewhere [11]. The Pt/Ti plate electrode, shown in Figure 1a) had an electrochemically active area of 40 mm × 60 mm, the substrate being a 3 mm thick titanium plate. Its flow channel had a height, S, of 3.6 mm, and contained a flow-through porous structure formed by three stacked polypropylene meshes having an internal aperture of 4.6 mm × 4.2 mm, a pitch of 6.8 mm × 8.0 mm and a thickness of 1.2 mm.

As shown in Figure 1b), the Pt/Ti mesh flow-through electrode comprised a stack of three expanded titanium meshes spot-welded to a titanium plate. Together, they formed a 42 mm × 60 mm × 7.4 mm three-dimensional (3D) electrode counting the planar area, which was also platinum coated. Its flow channel had a height, S, of 7.4 mm. Each expanded metal mesh had an internal aperture of 3.2 mm × 7.1 mm, a pitch of 6.8 mm × 10.1 mm and a thickness of 2.45 mm.

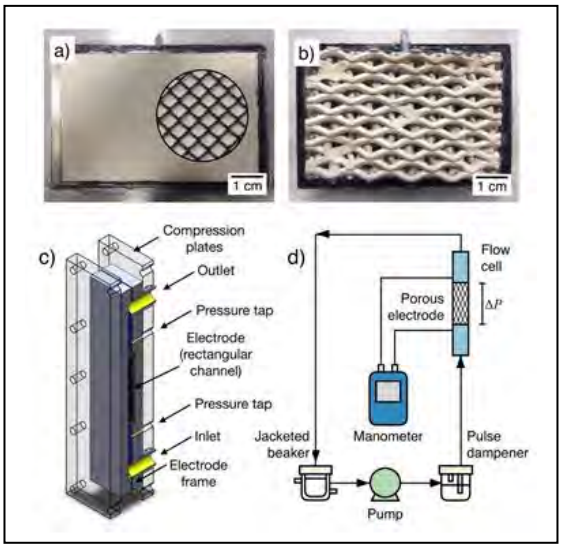


Figure 1. Electrodes and flow system for hydrodynamic studies. a) Planar electrode + ITP, which comprises a stack of three pieces of polypropylene mesh. b) Expanded metal mesh electrode consisting of a welded stack of three pieces of mesh. c) A CAD cut view of the 23 cm high flow cell employed for pressure drop measurements. d) Experimental arrangement of the flow circuit used for the same studies

Pressure drop measurements

The hydraulic pressure drop was studied in a dedicated, non-electrochemical rectangular channel flow cell, shown in in Figure 1c). An inventory of its acrylic polymer components and dimensions can be found in [11]. The pressure drop was measured using a digital manometer (Sifam Instruments Ltd, UK) connected to pressure taps in the flow channel (below and above the porous media). The fluid (cerium RFB electrolyte) had a composition of 0.8 mol dm-3 Ce(III) methanesulfonate in 4.0 mol dm-3 MSA and was recirculated by a peristaltic pump (Cole-Parmer Co). Its temperature was maintained at 25 °C using a thermostatic water bath (Grant Instruments Ltd, UK). As shown in Figure 1d), pulse dampeners were included in the flow circuit in order to convert the pulsating flow (due to the pump mechanism) into a continuous flow. The viscosity and density of the electrolyte was measured with an Oswald viscometer and a pycnometer, respectively. At 25 °C, the electrolyte had a density, ρ, of 1.37 g cm^{-3}, a dynamic viscosity, ν, of 5.31×10^{-2} g cm^{-1} s^{-1} and a Schmidt number, Sc, of 45,348 [10].

Limiting current and single pass conversion measurements

The characteristic value of $k_m a$ for each electrode was determined as a function of mean electrolyte velocity by the limiting current technique in an electrochemical parallel plane flow cell. A comprehensive description of the methodology and the experimental arrangement is given in [9]. In brief, the limiting current reaction, measured by chronoamperometry, was the reduction of 0.1 mol dm^{-3} Ce(IV) methanesulfonate in an electrolyte containing 0.7 mol dm^{-3} Ce(III) methanesulfonate and 4.0 mol dm^{-3} (MSA) at 25 °C. An acrylic cell accommodated the 24 cm^2 Pt/Ti electrodes in the positive half-cell, which was divided from the negative half-cell by a proton exchange membrane. Each electrode of interest was connected as the working electrode to a potentiostat coupled to a 25 A booster (Metrohm AG.), having a Lugging probe inserted in order to measure and control its potential by means of a reference electrode. As in the previous section, the electrolyte was recirculated by a peristaltic pump and its temperature was controlled by a thermostatic bath.

The experimental single pass conversion at the electrodes of interest was obtained experimentally from the concentration decay of Ce(IV) ions, which were reduced into Ce(III) ions, as a function of time. The plug flow reactor analytical model in batch recirculation mode was used to describe the reactor performance [12, 13]. In this model, the value $k_m a$ and the fractional conversion in the recirculating batch electrolyte permits to obtain the single pass conversion term. The initial electrolyte composition was 0.1 mol dm^{-3} Ce(IV) and 0.7 mol dm^{-3} Ce(III). The electrolysis was performed by chronoamperometry in the same manner as in the previous paragraph, imposing an electrode potential of +0.2 V vs. $Hg|Hg_2SO_4$(sat.) at which the reduction of Ce(IV) ions takes place under full mass transport control rate [9]. The

concentration of Ce(IV) ions at the positive reservoir, containing 0.2 dm^3 of solution, was determined by volumetric titrations against Fe(II) ions using the redox indicator 1,10-phenanthroline-ferrous sulfate (ferroin).

SUBDOMAINS AND SIMULATION DETAILS

Mathematical models used for two approaches are detailed in Table 1. Computational 3D subdomains of the rectangular cell as well as the location of boundary conditions are illustrated in Figure 2. Simulation domains in fluid phase vary between the two scenarios analyzed here. In summary, the RANS approach considers the interaction of the fluids with the 3D porous electrode geometry, while the free flow-Brinkman approach considers a porous media subdomain. The wall roughness was assumed to have a negligible effect. The set of equations that describes turbulent and free flow-Brinkman approaches were solved through the finite element method. Table 1 shows the inputs and properties for the simulations, all of which were performed at different inflow velocities, U0: 0.01-0.17 m s^{-1} for plate electrodes and 0.01-0.08 m s^{-1} for mesh electrodes.

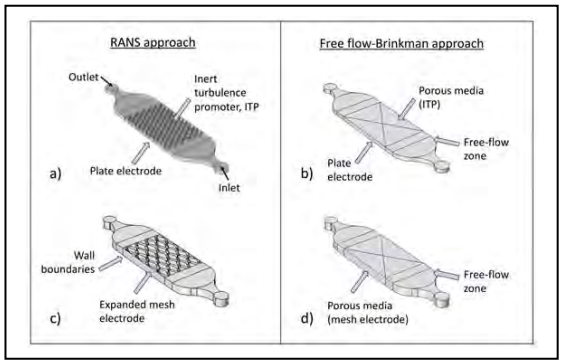


Figure 2. 3D computer assisted design (CAD) subdomains for the half-cell flow channels considered in the simulations. For the RANS approach: a) Plate + ITP electrode and c) mesh electrode. The geometry of the electrode structure interacts directly with the fluid flow. For the Free Flow-Brinkman approach: b) Plate + ITP electrode and d) mesh electrode. A uniform subdomain marked with a cross represents the macroscopic characteristics of the porous media. In this perspective, the proton exchange membrane and negative half-cell would be placed adjacent and on top of the visible electrode channel, while the current collector would be placed below it.

The numerical software employed here was COMSOL Multiphysics® (5.0). A grid independence analysis was carried out previously for all subdomains showed in Figure 2. (In supplementary material, a simple Brinkman subdomain was considering for sake of simplicity). Mesh elements number varies between subdomains according with the approach chosen (RANS or Brinkman); for RANS approach, the elements number are higher because the nature of structured subdomains. Iterative GMRES and MUMPS solvers were used, and a relative tolerance of accuracy for the CFD simulations considered a convergence criterion of < 1×10^{-4}. A 64-bit desktop PC workstation with two Intel(R) Xeon(R) 2.30 GHz processors and 20 GB of RAM was used for computing the analysis. Run times of about 1.5 hours were needed to reach the complete convergence of numerical calculations.

RESULTS

Simulated pressure drop and its validation

Pressure drop through the unit cells and stacks is directly related to the final efficiency of RFBs through the pumping energy demand at large-scale operation. The pressure drop was thus calculated for each of the plate + ITP and mesh electrodes from the fluid velocity fields resulting from the two theoretical methods and compared with their experimental values [10]. Figure 3 presents the pressure drop through each of the subdomains, corresponding to the plate + ITP and mesh electrodes, in the form of contour plots for an inlet electrolyte velocity of 0.08 m s-1 as computed by the RANS simulation approach. The pressure drop at the plate electrode having polypropylene meshes as turbulence promoters is higher than at the mesh electrode. As was explained before, this is due to the different porosity of the materials and channel cross-sectional area [10]. These results confirm that the pressure drop is associated to the complex interaction between fluid flow and the porous structure.

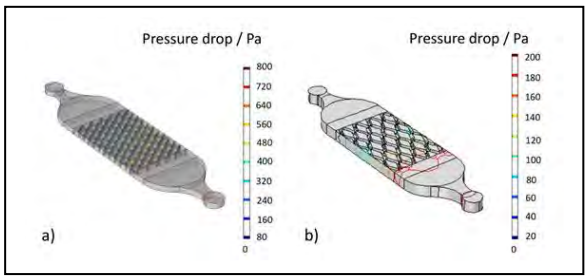


Figure 3. RANS-simulated pressure drop contour plots across the flow channels containing the electrodes of interest for an electrolyte velocity of 0.08 m s-1. a) Plate + TP electrode. b) Expanded mesh electrode.

The experimental pressure drop as a function of inlet velocity for the plate and mesh electrodes is compared to the values obtained by the RANS simulation in Figure 4. The simulated values show an excellent agreement with the experimental results for mesh electrodes [10]. The pressure drop increases along mean linear velocity and the pressure drop is higher at the plate + ITP, reaching values of up to four times greater than those obtained at the mesh. However, for plate + ITP configuration, theoretical pressure values are deviated from experimental results over mean linear velocity values over 0.1 m s^{-1}. This is likely due to the combined effect of suction capacity loss at the peristaltic pump and some degree of internal flow bypass within the electrode compartment [10]. Overall, these results validate the phenomenological analysis performed by computational simulation through the RANS approach.

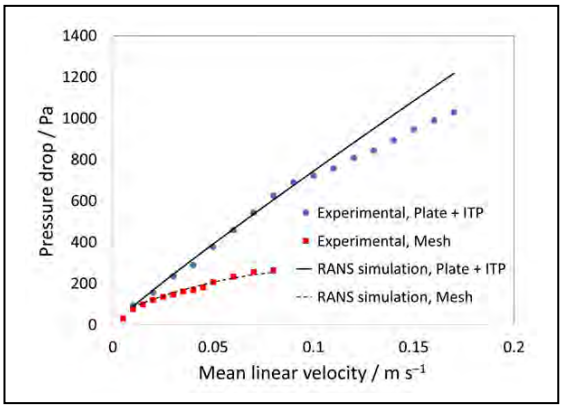


Figure 4. Comparison between experimental and RANS-simulated pressure drop vs. electrolyte mean linear velocity for the plate + TP and mesh electrodes in a rectangular channel flow cell comprising the positive half-cell of a laboratory RFB.

In contrast, when free flow-Brinkman model is employed to perform similar calculations, the pressure drop values are overestimated in comparison to the experimental data and the RANS approach for the two considered electrode structures. Contrary to the previous case, pressure drop is calculated to be lower at the turbulence promoters, shown in Figure 5a), when compared to the mesh, shown in Figure 5b). In reality, the opposite is observed in reality, where, in accordance to general experience, porous media with smaller pore sizes result in higher pressure drop (for the same path length and channel cross-section). Moreover, as seen in the logarithmic plot in Figure 5c), the pressure drop values calculated for the case of the mesh electrode using the Brinkman approach are nearly two orders of magnitude larger to those measured and those calculated by the RANS approach.

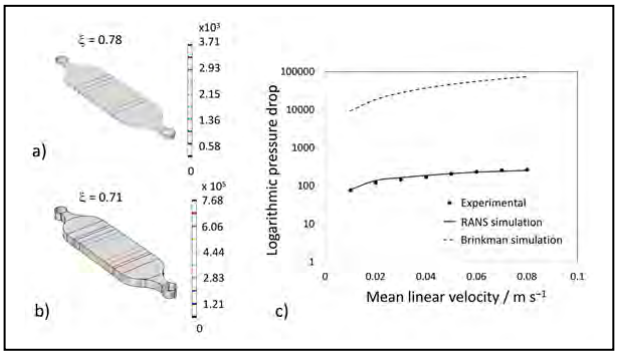


Figure 5. Brinkman-simulated pressure drop contour plots across the flow channels containing the electrodes of interest for an electrolyte velocity of 0.08 m s-1. a) Plate + TP and b) expanded mesh electrode. c) Comparison between experimental and simulated pressure drop vs. electrolyte velocity at the mesh electrode using the same mathematical method.

Evidently, the free Flow-Brinkman methodology as established here, which considers the macroscopic permeability values, does not agree with the experience at these electrodes. This fact is due to the physics described by the Brinkman approach. In them, pressure drop is dependent on the interaction of the fluid flow and the velocity magnitude through the porous media (which is assumed uniform through the electrode zone). Meanwhile, the pressure drop described by RANS equations is affected by non-linear velocity gradients imposed by inertial effects. In other words, when calculations are performed by RANS, the calculated pressure drop is rightfully attenuated (compared to Brinkman) because of the fluid acceleration between the porous structures.

In reality, as the pore size is smaller, an increment in resistance to fluid motion takes place and pressure drop increases. Indeed, the Brinkman approach has been used successfully for materials having high porosity and smaller pores, for instance, non-compressed open-cell metallic foams ($\xi > 0.9$) [13, 14], and graphite felt ($\xi > 0.95$) [15, 16]. In contrast, for the plate + ITP and mesh electrodes here considered, $\xi = 0.78$ and $\xi = 0.71$, respectively.

Limiting current and the volumetric mass transport coefficient

The global, volumetric mass transport coefficient, $k_m a$, is a productivity indicator for porous electrodes, which also sets the limits for reactant conversion rate. The classical method for determining its value is based on measuring the limiting current for a reaction of interest. Thus, the theoretical limiting current, IL, was calculated by CFD for each type of electrode and compared to experimental data. I_L can be obtained from the following relationship:

$$I_L = nF\int (N_i \cdot \mathbf{n})d\Omega \qquad (1)$$

Where, Ni is the mass transfer flux at the electrode surface and Ω is the respective subdomain of electrode reaction zone (2D or 3D). A numerical quadrature method was used to calculate the surface of volume integrals. Resulting values I_L obtained from the previous equation from the flux solved by RANS and Brinkman methodologies at selected inlet velocities are compared to experimental data in Table 2. It can be seen that, for both electrodes, there is significant variation between experimental and theoretical limiting currents. All calculated values are lower, except in the case of the plate + ITP via RANS, since the error between experimental and theoretical values less than 8%. When the Brinkman porous approach is used, error varies from 21 to 60%, indicating an inability to describe the mass transport inside the flow channel.

It is important to note that, when the simulation of the ITP structure is performed, the RANS approach is able to describe the inertial effects when the cross-sectional area is diminished, accounting for local changes in fluid velocities near to the electrode surface (as was seen in the hydrodynamic study). When the Brinkman approach is used, these local effects are

not taken in account, since the inertial effects are neglected. Thus, mass transport is not described accurately.

On the other hand, large variations between theoretical and experimental limiting current values are observed in the case of the mesh electrode. An important factor causing this issue could be the lack of accuracy in the value of a, which is difficult to measure experimentally and difficult to reproduce in a digital 3D object. Other factors could be the current distribution within the porous electrode, electrode shading effects between the stacked meshes and the mathematical complexity of describing the contact between them [17].

Having limiting current values, it is then possible to calculate the volumetric mass transport coefficient by means of the following expression:

$$k_m a = \frac{I_L}{nFC_{i,0}V_e} \qquad (2)$$

Here V_e is the volume of the porous electrode volume. A comparison between experimental and theoretical mass transport coefficients at plate + ITP and mesh electrodes is shown in Figure 6. As expected, the $k_m a$ values for the plate + ITP electrode are well described by the RANS approach. Meanwhile, Brinkman equations calculated much lower values, as shown in Figure 6a).

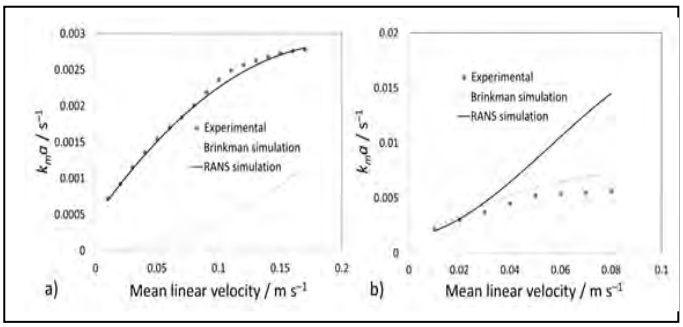


Figure 6. Comparison between the experimental and simulated values of the volumetric mass transport coefficient as calculated by the RANS and Brinkman theoretical approaches considered in this study. a) Plate + TP electrode. b) Expanded mesh electrode.

For the mesh configuration, the behaviour is unclear. As shown in Figure 6b), the values of mass transport coefficient would appear to be adequately described by the Brinkman approach, in comparison to the RANS approach (which overestimates the limiting current and mass transport coefficients for this electrode), but the error between the theoretical and experimental values was as high as 38%. It is possible that the inertial effects due to velocity variations overcome the wall function values employed here. However, since fluid flow was well described by RANS, the lower apparent mass transport must be explained by an inadequate electrochemical assumption. Current potential distribution at the 3D mesh electrode and the mathematical drawback due to contact between the individual meshes, may contribute to this behaviour. Still, a relatively inaccurate electrochemical surface area due to an incomplete digital representation of the 3D mesh is most likely to cause these effects. It should be noted that, in contrast, the plate electrode is a 2D surface, which is much easier to represent digitally. In summary, further development is still required in order to describe the electrochemistry of porous structures such as meshes in 3D models.

CONCLUSIONS.

The predictive capability of turbulent RANS and free flow-Brinkman mathematical approaches towards determining electrolyte fluid flow and mass transport has been assessed for two different electrode geometries employed in the positive half-cell of cerium-based RFBs (Pt/Ti plate + ITP and Pt/Ti expanded mesh). By computing inertial effects in the flow among porous structures, the RANS approach could describe the electrolyte flow velocity and the related pressure drop over the electrode channel. This was validated by an agreement towards experimental measurements of pressure drop. In contrast, the Brinkman approach, which calculates a uniform and fully developed velocity profile neglecting inertial effects, showed an inability to describe local flow velocity and the associated pressure drop. The validity of Brinkman equations is strongly dependent on porosity and permeability values of the porous media. This approach seems more suitable for porous materials having smaller pore sizes and higher porosity, such as open-cell foams and felts.

On the other hand, electrochemical simulations of the reduction of Ce(IV) ions under full mass transport control based on the flux predicted by the CDF models showed a marked discrepancy between 2D and 3D active electrode area. For the plate + ITP electrode, RANS equations were capable of predicting limiting current, volumetric mass transport coefficient and single pass conversion of reactant in batch recirculation mode, whereas Brinkman equations calculated lower values in comparison to experimental data (in accordance to the inability to predict pressure drop). However, in the case of the 3D mesh electrode, neither of the mathematical methods could account for the limiting current or related mass transport parameters. This can be the result of an inaccurate digital representation of the surface area of the expanded metal mesh and the mathematical description of the contact between the pieces of mesh. Shading and current distribution effects, inadequacy of the wall functions values employed here and the difficulty to describe could also contribute, indicating the need for further development in the electrochemical 3D modelling of meshes.

VI. REFERENCES

[1] [1] M. Aneke, M. Wang, Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review, Appl. Energ. 179 (2016) 350–77. http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.097

[2] [2] J. Noack, N. Roznyatovskaya, T. Herr, P. Fischer, The chemistry of redox-flow batteries, Angew. Chem. Int. Ed. 54 (2015) 9776–9809. https://doi.org/10.1002/anie.201410823

[3] [3] L.F. Arenas, C. Ponce de León, F.C. Walsh, Engineering aspects of the design, construction and performance of modular redox flow batteries for energy storage, J. Energy Storage. 11 (2017) 119–153. http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2017.02.007

[4] [4] L.F. Arenas, C. Ponce de León, F.C. Walsh, Electrochemical redox processes involving soluble cerium species, Electrochim. Acta. 205 (2016) 226–247. http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.062.

[5] [5] F.C. Walsh, C. Ponce de León, L. Berlouis, G. Nikiforidis, L.F. Arenas-Martínez, D. Hodgson, D. Hall, The development of Zn-Ce hybrid redox flow batteries for energy storage and their continuing challenges, ChemPlusChem. 80 (2015) 288–311. http://dx.doi.org/10.1002/cplu.201402103

[6] [6] L.F. Arenas, A. Loh, D.P. Trudgeon, X. Li, C. Ponce de León, F.C. Walsh, The characteristics and performance of hybrid redox flow batteries with zinc negative electrodes for energy storage, Renew. Sust. Energ. Rev. 90 (2018) 992–1016. https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.016

[7] [7] H.M.H. Dewage, B. Wu, A. Tsoi, V. Yufit, G.J. Offer, N. Brandon, A novel regenerative hydrogen cerium fuel cell for energy storage applications, J. Mater. Chem. A. 3 (2015) 9446–9450. https://doi.org/10.1039/C5TA00571J

[8] M.C. Tucker, A. Weiss, A.Z. Weber, Improvement and analysis of the hydrogen-cerium redox flow cell, J. Power Sources. 327 (2016) 591–598.

[8] [10] L.F. Arenas, C. Ponce de León, F.C. Walsh, Pressure drop through platinized titanium porous electrodes for cerium-based redox flow batteries, AICHE J. 64 (3) (2018) 1135-1146. https://doi.org/10.1002/aic.16000

[9] [11] L.F. Arenas, C. Ponce de León, R.P. Boardman, F.C. Walsh, Characterization of platinum electrodeposits on a titanium micromesh stack in a rectangular channel flow cell, Electrochim. Acta. 247 (2017) 994–1005. http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.029

[10] [12] P.S. Bernard, J.M. Wallace, Turbulent flow: analysis, measurement and prediction, John Wiley and Sons, New Jersey, 2002.

[11] [14] F.C. Walsh, P. Trinidad, D. Gilroy, Conversion expressions for electrochemical reactors which operate under mass transport controlled reaction conditions-Part II: Batch recycle, cascade and recycle loop reactors, Int. J. Engng. Ed. 21 (2005) 981–992.

[12] [15] H. Wendt, G. Kreysa, Electrochemical Engineering, Springer, New York, 1998.

[13] K. Boomsma, D. Poulikakos, The effects of compression and pore size variations on the liquid flow characteristics in metal foams, J. Fluids Eng. 124(1) (2002) 263-272. https://doi.org/10.1115/1.1429637

[14] J.F. Pérez, J. Llanos, C. Sáez, C. López, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, Towards the scale up of a pressurized-jet microfluidic flow-through reactor for cost-effective electro-generation of H_2O_2, J. Clean. Prod. 211 (2019) 1259-1267. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.225.

[15] K. Bromberger, J. Kaunert, T. Smolinka. A model for all-vanadium redox flow batteries: Introducing electrode-compression effects on voltage losses and hydraulics. Energy Technology. 1 (2014) 64–76. https://doi.org/10.1002/ente.201300114

[16] L. Li, G. Nikiforidis, M.K.H. Leung, W.A. Daoud. Vanadium microfluidic fuel cell with novel multi-layer flow-through porous electrodes: Model, simulations and experiments. Applied Energy. 177 (2016) 729–739. http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.05.072

[17] S. Rebughini, A. Cuoci, M. Maestri, Handling contact points in reactive CFD simulations of heterogeneous catalytic fixed bed reactors, Chem. Eng. Sci. 141 (2016) 240–249. http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2015.11.013

Table 1. Summary of mathematical models used in this work.

Approaching models	
Reynolds Average Navier-Stokes	Free Flow-Brinkman
Flow Modelling. Motion Equation: $(\nabla \cdot \rho \overline{\mathbf{v}_\mathbf{f}}\,\overline{\mathbf{v}_\mathbf{f}}) = -\nabla \overline{P}\mathrm{I} - \nabla \cdot (\mu + \mu_t(\nabla \overline{\mathbf{v}_\mathbf{f}} + \nabla \overline{\mathbf{v}_\mathbf{f}}^T)) + F$ Continuity equation: $(\nabla \cdot \overline{\mathbf{v}_\mathbf{f}}) = 0$ Turbulence Closure: $\mu_t = \rho C_\mu \frac{\kappa^2}{\varepsilon}$ $\rho(\bar{v}\nabla)\kappa = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\kappa}\right)\nabla\kappa\right] + P_\kappa - \rho\varepsilon$ $\rho(\bar{v}\nabla)\varepsilon = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon}\right)\nabla\varepsilon\right] + C_{\varepsilon 1}\frac{\varepsilon}{\kappa}P_\kappa - C_{\varepsilon 2}\rho\frac{\varepsilon^2}{\kappa}$ $P_\kappa = \mu_T\left(\left(\nabla\overline{\mathbf{v}_\mathbf{f}}\right) : \left(\nabla\overline{\mathbf{v}_\mathbf{f}} + \left(\nabla\overline{\mathbf{v}_\mathbf{f}}\right)^T\right)\right)$	**Flow Modelling.** Motion Equation: $\nabla pI + \frac{\mu}{K}\mathbf{v}_\mathbf{m} - \bar{\mu}\nabla \cdot (\nabla\mathbf{v}_\mathbf{m} + \nabla\mathbf{v}_\mathbf{m}^T) = 0$ Continuity equation: $\nabla \cdot \mathbf{v}_\mathbf{m} = 0$
Flow Boundary conditions: At reactor inlet: $\boldsymbol{u} = -\boldsymbol{n}U_0$ $k = k_0$ $\varepsilon = \varepsilon_0$ Reactor Outlet: $[-PI + (\mu + \mu_T)(\nabla\boldsymbol{u} + (\nabla\boldsymbol{u})^T)]\boldsymbol{n} = -\boldsymbol{n}P_0$ Reactor Walls:	**Flow Boundary conditions:** At reactor inlet: $\boldsymbol{u} = -\boldsymbol{n}U_0$ Reactor Outlet: $[-PI + (\mu + \mu_T)(\nabla\boldsymbol{u} + (\nabla\boldsymbol{u})^T)]\boldsymbol{n} = -\boldsymbol{n}P_0$ Reactor Walls: $\mathbf{v_f} = 0$

Wall functions used in []	Slip Boundary condition between free and porous media: $(\mathbf{v_m} - \mathbf{v_f}) \cdot \boldsymbol{n} = \frac{K^{\frac{1}{2}}}{\alpha_{BJ}} (\nabla \cdot \mathbf{v}_f)$
RANS mass transport. Mass conservation: $\overline{D}_i \nabla^2 c_i - \mathbf{v} \nabla c_i = R_i$ Diffusion coefficient: $\overline{D} = D_{Ce(IV)} + D_T$ Reaction at porous matrix: $R_i = 0$	**Brinkman Mass transport.** Mass conservation: $\overline{D}_i \nabla^2 c_i - \mathbf{v} \nabla c_i = R_i$ Diffusion coefficient: $\overline{D} = D_{eff\,Ce(IV)} = \xi^{\frac{3}{2}} D_{Ce(IV)}$ Reaction at porous matrix: $R_i = \frac{I_{lim}}{nF} = -a^2 \xi D_{Ce(IV)} c_{Ce(IV)}$
Mass boundary conditions: Reactor Inlet: $c_{Ce(IV)} = c^{\infty}_{Ce(IV)}$ Reactor Outlet: $\delta_n \cdot (-D \nabla c_{Ce(III)}) = 0$ Reactor walls: Wall functions used in [] with $c^{0}_{Ce(IV)} = 0$	**Mass boundary conditions:** Reactor Inlet: $c_{Ce(IV)} = c^{\infty}_{Ce(IV)}$ Reactor Outlet: $\delta_n \cdot (-D \nabla c_{Ce(III)}) = 0$

Table 2. Comparison between experimental and calculated values of limiting current, I_L, for the reduction of 0.1 mol dm^{-3} Ce(IV) under mass transport control regime at 25 °C for the electrodes of interest.

Inlet electrolyte velocity / m s^{-1}	I_L (RANS) / A	I_L (Brinkman) / A	Experimental I_L / A	% Error (RANS)	% Error (Brinkman)
		Plate + ITP			
0.01	0.055	0.02	0.06	8	60

0.07	0.15	0.04	0.15	0	73
0.12	0.20	0.14	0.21	4	30
0.17	0.23	0.18	0.23	0	21
Expanded mesh					
0.02	0.6	0.30	0.49	40	38
0.04	1	0.49	0.74	26	33
0.06	1.87	0.58	0.89	> 100	34
0.08	2.55	0.67	0.93	> 100	27

Síntesis de Li_2SiO_3:X (X=Eu^{2+}, Eu^{3+}) para su aplicación como fósforo luminiscente

J.L. Navarro,[a] F. Espejel-Ayala,[a] E. Coutino-Gonzalez,[b]
[a]*Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica,*
Parque Industrial Querétaro, Sanfandila s/n, Pedro Escobedo, Querétaro 76703, México.
[b]*CONACYT -Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica,*
Parque Industrial Querétaro, Sanfandila s/n, Pedro Escobedo, Querétaro 76703, México.
jnavarro@cideteq.mx

***Resumen*— Los diodos emisores de luz (LEDs) de emisión blanca han alcanzado la eficiencia de las lámparas fluorescentes, se espera que en unos años los LEDs remplacen a los dispositivos de iluminación tradicionales. El desarrollo de nuevos materiales luminiscentes ha dado lugar a la creación de nuevos tipos de LEDs, tales como los diodos orgánicos emisores de luz, diodos poliméricos emisores y los ampliamente estudiados diodos inorgánicos emisores de luz o LEDs tradicionales. Los LEDs de estado sólido basados en fósforos remotamente excitados tienen la ventaja de presentar una gran versatilidad en cuanto a composición química y longitud de onda de emisión, pueden ser materiales compósitos de base silicio con algún dopante que otorgue la actividad luminiscente, dichos materiales presentan alta estabilidad térmica y la posibilidad de usar materiales no convencionales o valorización de residuos ricos en silicio para su producción. En este trabajo, se presenta el proceso para la valorización de una zeolita natural abundante en México (clinoptilolita), mediante desilicación alcalina y posteriormente una síntesis hidrotermal a bajas temperaturas para producir metasilicato de litio (Li_2SiO_3), el cual posteriormente es dopado con bajas concentraciones de Eu^{3+} y es tratado térmicamente para producir fósforos luminiscentes basados en silicatos de litio dopados con tierras raras de emisión roja.**

***Keywords;** fósforos, Li_2SiO_3, zeolitas naturales, fotoluminiscencia, valorización.*

I. Introducción

La investigación de nuevos materiales luminiscentes ha permitido un avance significativo en el desarrollo de dispositivos de iluminación, y desde la aparición del primer diodo emisor de luz (LED) se ha iniciado una búsqueda de nuevos materiales que logren mejorar las capacidades de los dispositivos de iluminación comerciales, por tal motivo se han creado diferentes tipos de LED, como los diodos orgánicos emisores de luz (OLED) o los polímeros emisores de luz (PLED), y los que están basados en materiales inorgánicos [1], dichos dispositivos presentan una serie de ventajas sobre los dispositivos de iluminación tradicionales, tales como: las lámparas halógenas convencionales o bombillas incandescentes. Algunas de las ventajas más significativas de los LEDs en comparación con los dispositivos tradicionales es la disminución de la huella de carbono debido a su eficiencia y bajo consumo energético, un mayor tiempo de vida a comparación con las bombillas tradicionales (50,000 h), un alto rendimiento, como el tiempo de respuesta (conmutación de encendido y apagado de µs), un rango más amplio de temperaturas de color controlables (4500 K - 12000 K), un rango más amplio de temperatura de operación (20 a 85 °C), por mencionar algunas [2, 3].

Uno de los tipos de LEDs estudiados e implementados en tecnologías nuevas son los basados en materiales compósitos con matrices cerámicas dopadas con tierras raras (RE) o mejor conocidos como fósforos remotamente excitados, los cuales requieren una fuente de radiación externa con la energía adecuada que logre excitar los centros de emisión presentes dentro de la estructura del compósito y posteriormente se genere la luminiscencia con una emisión típica del dopante [4, 5]. Dichos materiales pueden ser aplicados en la construcción de láseres, dispositivos electrónicos, monitores de pantalla y amplificadores para comunicaciones de fibra óptica, dispositivos de iluminación, entre otros [6, 7].

El dopante y la matriz del compósito rigen la emisión del fósforo, en algunos artículos se utilizan los iones con número de oxidación +3 y +2 de distintas tierras raras para el dopaje de matrices cerámicas de base litio, dichos iones presentan comportamientos de activador versátil que puede proporcionar una luminiscencia que va desde la región ultravioleta a la roja dependiendo del material que lo confina, esto abre una serie de oportunidades para el desarrollo de materiales luminiscentes con una longitud de onda específica de emisión [8], la desventaja de estos materiales es la implementación de tierras raras, debido al riesgo ecológico que implica, por tal manera el objetivo del desarrollo de dichos materiales es disminuir las cantidades de tierras raras para la fabricación de fósforos luminiscentes. Anteriormente se han realizado investigaciones en las cuales se reporta el uso de Eu, Er y Dy como dopante en distintas fases silicatos de litio generados con reactivos de alta pureza a concentraciones de 0.5 M, al caracterizar mediante espectroscopía de fluorescencia se observaron que las emisiones de los materiales presentaban comportamientos típicos de las transiciones electrónicas de niveles excitados de $^5D_0$ a ^7F_j de Eu^{3+} donde j = 0,1,2,3 y 4, respectivamente que da como resultado una emisión roja al irradiar el material bajo luz ultravioleta [9-11].

En el presente trabajo se reporta la implementación de una zeolita natural (clinoptilolita) como fuente de silicio para la generación de Li_2SiO_3 altamente puro mediante la aplicación de rutas de síntesis poco costosas y a bajas temperaturas, y su posterior dopaje con bajas concentraciones de Eu^{3+} para la obtención de un material luminiscente con futuras aplicaciones en la generación de nuevos dispositivos en optoelectrónica.

II. Experimental

A. Materiales

Se utilizó una zeolita natural, clinoptilolita, perteneciente a la familia de las heulanditas, abundante en México, la cual fue caracterizada mediante XRD y EDS. Los reactivos utilizados para la fabricación del material fueron: HNO_3, $LiOH*H_2O$ y $EuCl*6H_2O$, para el dopaje al Li_2SiO_3 (Sigma Aldrich).

B. Pretratamiento de la fuente de Si^+

Con el objetivo de remover contaminantes orgánicos presentes en la clinoptilolita se optó por realizar una calcinación del material 450 °C durante 2 h, posteriormente el material se sometió a un baño ácido (3% $^v/_v$ HNO_3) durante 6 h en agitación vigorosa. Posteriormente el material se filtró, lavó y secó a 90 °C por 2 h.

C. Extracción básica (proceso de desilicación) y síntesis hidrotermal

Se preparó una solución 1 M de LiOH y se adicionó una cantidad de clinoptilolita previamente tratada (relación 1:1.2 sólido líquido). Dicho proceso se mantuvo en constante agitación a 600 rpm, y a temperatura controlada de 90 °C durante 6 h implementando condensadores para mantener el volumen constante. Al término del proceso de extracción básica, la mezcla fue filtrada, el sobrenadante obtenido se colocó en reactores de polipropileno para llevar a cabo el proceso de hidrotermal, el cual se llevó a cabo en un horno a 90°C durante 24 h. Posteriormente se observó la formación de polvos blancos, los cuales fueron retirados de la solución y fueron secados durante 2 h a 90 °C. Los polvos fueron caracterizados mediante DRX, XPS y MEB.

D. Dopaje con Eu^{3+}

El dopaje del ion Eu^{3+} se realizó empleando una concentración de 0.05 % en relación molar respecto al metasilicato de litio. Se colocó cierta cantidad de $EuCl_3*6H_2O$ en un mortero de ágata, posteriormente se adicionó el Li_2SiO_3 previamente sintetizado (1 g). Ambos compuestos fueron mezclados adicionando etanol absoluto para facilitar la homogeneización. Posteriormente el material resultante fue tratado a distintas temperaturas (800 y 900 °C) con la finalidad de activar los centros de emisión del material. De igual manera el material fue caracterizado mediante XPS y se realizaron pruebas visuales.

III. Resultados

A. MEB-EDS

Previo a la síntesis del material se realizó una caracterización elemental a la clinoptilolita mediante la técnica EDS, la composición puede ser encontrada en la Tabla 1. Se llevó acabo la caracterización del Li_2SiO_3 obtenido mediante el proceso de hidrotermal mediante la técnica MEB, el resultado se puede observar en las micrografías de la Figura 1, en ambas se muestran estructuras sin una morfología específica, en la Figura 1a se pueden observar estructuras de 30 µm promedio formando aglomerados, en la Figura 1b se observa a mayor detalle la nucleación de estas partículas hasta la formación a unas de mayor tamaño.

Tabla 1 Composición química de clinoptilolita, mediante la técnica de EDS.

Elemento	O	Si	Al	Fe	K	Ca	Na	Mg
%Wt	53.39	**32.83**	6.29	1.64	2.31	1.52	1.17	0.87

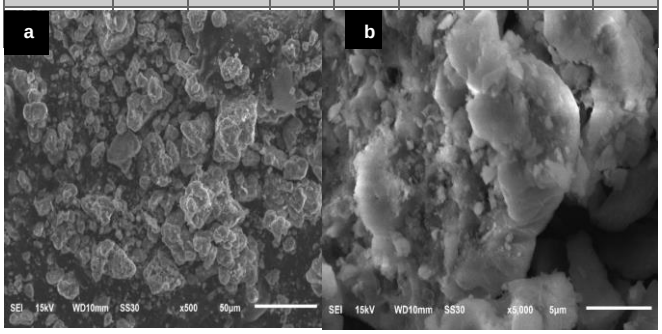


Figura 1 Micrografías Li_2SiO_3 sintetizado mediante tratamiento hidrotermal, a) magnificación x500 y b) x5000.

B. DRX

La Figura 2 presenta el difractograma del polvo blanco obtenido de la síntesis hidrotermal de metasilicato de Li_2SiO_3. Se pueden observar distintas señales típicas del Li_2SiO_3, en 18.91° que corresponde al plano (020), 26.91° (111), 33.25° (200), 38.42° (002), 43.14° (221), 51.59° (202), 55.59° (241), 59.24° (330). Se observó que las señales que se presentan se apegan a la indexación con la referencia JCPDS 29-0828 Li_2SiO_3, lo cual indica que la muestra presenta una sola estructura cristalina de tipo ortorrómbica. De igual manera al realizar un comparativo con los resultados de DRX obtenidos en otros trabajos en los cuales se hace uso de precursores grado reactivo se puede notar una gran similitud en los difractogramas [12].

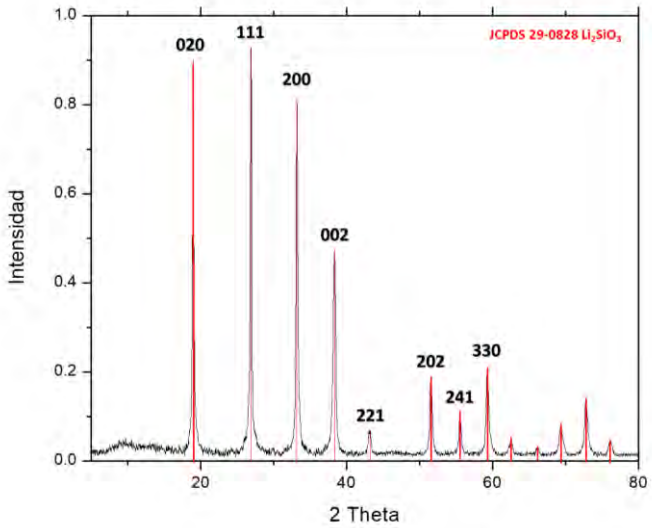


Figura 2 Patrón de difracción de rayos X de la muestra de Li_2SiO_3 obtenido a partir de la valorización de clinoptilolita.

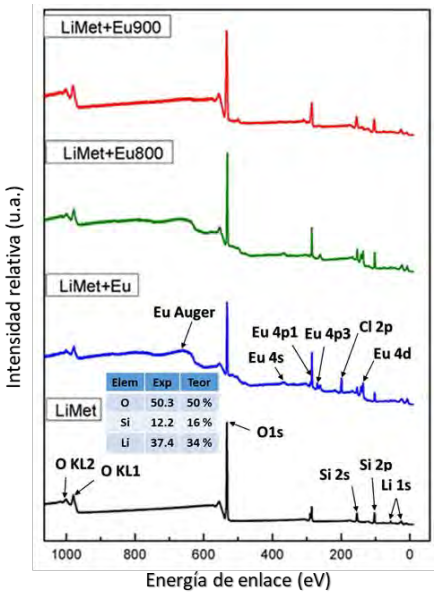


Figura 3 Espectros obtenidos de la técnica XPS de las muestras de metasilicato de litio sin dopar (negro), dopado sin tratamiento térmico (azul), calcinado 800 °C (verde) y calcinado 900 °C (rojo).

C. XPS

La Figura 3 muestra los espectros de las muestras de metasilicato de litio dopados con Eu obtenidos mediante la técnica XPS, se presenta un barrido general realizado a las 4 muestras obtenidas en el proceso de dopaje de metasilicato de litio con $EuCl_3$. En la parte inferior de dicho gráfico se presenta la muestra sin dopar (LiMet), se realizó un barrido general a las muestras. En el espectro se pueden observar distintas señales, desplazándose de derecha a izquierda la primera señal obtenida es en 54.70 eV, la cual proviene de Li 1s, la de 99.82 eV se atribuye al Si 2p, en 149.7 eV de Si 2s, en 543 eV se observó una señal muy intensa perteneciente al O 1s.

En el análisis de la muestra LiMet+Eu de la Figura 3 son notorias distintas señales pertenecientes al Eu, en 133 eV la señal perteneciente al Eu $4p_3$, dichas señales son atribuidas a la sal de $EuCl_3$, ya que dicha muestra solo se realizó por impregnación en estado sólido en el metasilicato de litio previamente preparado. En 268 eV se observa una señal perteneciente al Eu (4p3), en 289 eV al Eu (4p1), en 369 eV al Eu (4s).

La Figura 4 presenta los espectros XPS de alta resoución del Eu^{3+} en las muestras de metasilicato de litio, la nomenclatura de las muestras es la misma que para la Figura 3, se puede observar que la muestra tratada a 900 °C presenta una disminución en la intensidad y un corrimiento hacia energías de enlace mayores lo que puede indicar que las interacciones de las especies de la estructura del metasilicato de litio afectan de manera directa a los iones de Eu, los cuales pueden estar migrando dentro de la estructura.

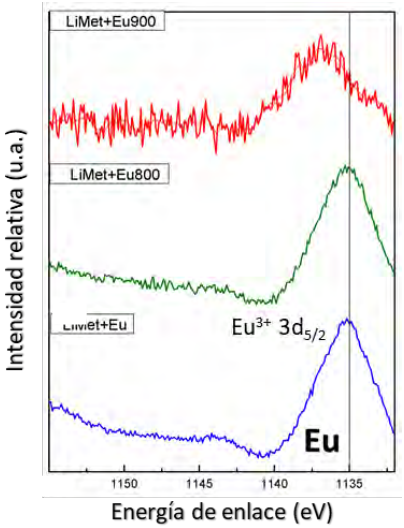


Figura 4 XPS de alta resolución de Eu de muestra Li_2SiO_3:Eu calcinada a 900 °C

D. Pruebas visuales.

Posterior a los tratamientos térmicos se realizaron pruebas visuales en las cuales las muestras fueron irradiadas con luz UV (256 nm), es preciso mencionar que la muestra de metasilicato de litio con europio calcinada a 800 °C no presentó actividad luminiscente, por lo cual solo se presenta la muestra calcinada a 900 °C (Figura 5).

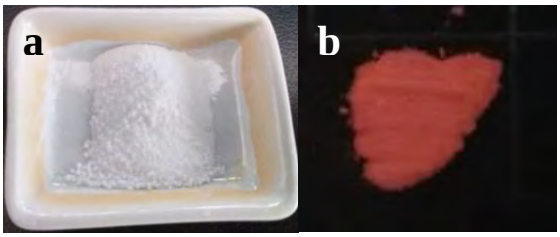


Figura 5 Metasilicato de litio impregnado con europio bajo iluminación natural (a), e irradiado a 256 nm (b).

E. DRS.

La muestra con actividad luminiscente fue caracterizada mediante la técnica Espectroscopía por Reflectancia Difusa (DRS), en la Figura 6 se muestra el resultado del metasilicato de lito puro y el que fue dopado y calcinado a 900 grados los cuales son presentados como LiMet y LiMet+Eu900 respectivamente. Se puede observar que LiMet+Eu900 presenta un punto máximo en la absorbancia en 250 nm a diferencia de la muestra control, de igual manera se puede observar que el material dopado absorbe em mayor cantidad en el intervalo del visible.

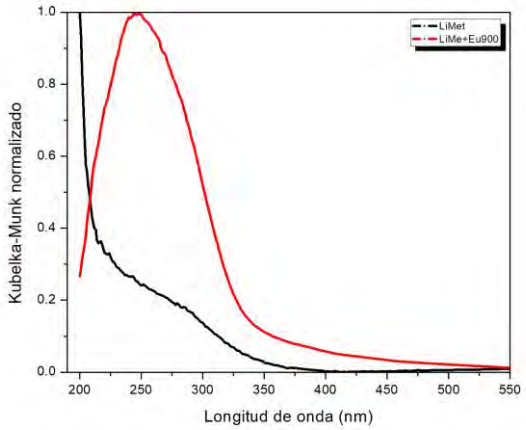


Figura 6 Espectro de DRS, LiMet) Li_2SiO_3, LiMet+Eu900) Li_2SiO_3 dopado con Eu y calcinado a 900 °C.

IV. Conclusiones

El metasilicato de litio se sintetizó de manera exitosa empleando precursores no convencionales y reactivos industriales (zeolita natural: clinoptilolita, LiOH y agua desionizada). Los pretratamientos realizados a la zeolita natural permitieron la eliminación de contaminantes y elementos traza que esta contenía. El proceso de extracción básica realizado a la zeolita permitió generar especies solubles, las cuales estarían presentes en el sobrenadante que se somete a hidrotermal y se da la obtención de polvos blancos que fueron caracterizados mediante DRX y se demostró la presencia de metasilicato de litio de alta pureza cristalina. El Li_2SiO_3 de alta pureza se dopó exitosamente con Eu mediante impregnación incipiente, los tratamientos térmicos a 800 °C y 900 °C realizados para llevar a cabo la activación de los centros de emisión, los análisis de MEB demostraron que el tamaño de partícula de los polvos se encuentra entre 5-30 µm y no presentan una morfología específica. De igual manera, las pruebas de DRS demostraron que el material dopado con Eu presentaba una similitud en absorbancia que el material puro, con la diferencia que el punto máximo de absorbancia se encontraba en 250 nm, misma que al ser expuestas bajo luz UV (256 nm) presentaba una emisión color roja, característica de las transiciones electrónicas del Eu, $5D^{10} \rightarrow 4F^{n}$ previamente reportadas.

V. Agradecimientos

Los autores agradecen a SENER-CONACYT por el apoyo financiero (proyecto 247006) y al CONACYT por el apoyo financiero del fondo Ciencia-Básica (proyecto 255456). E. Coutiño González agradece el apoyo brindado por Cátedras-CONACYT.

Referencias

[1] Krames MR, Shchekin OB, Mueller-Mach R, Mueller GO, Zhou L, Harbers G. Status and future of high-power light-emitting diodes for solid-state lighting. J Disp Technol. 2007, págs. 3: 160–75.

[2] Schubert EF, Kim JK, Luo H, Xi J-Q. olid-state lighting-a benevolent technology. Rep Prog Phys, 2006, Vol. 69, págs. 3069–99

[3] Steranka FM, Bhat J, Collins D, Cook L, Craford MG, Fletcher R, et al. High power LEDs – technology status and market applications. Phys Status Solidi A, 2002, Vol. 194, págs. 380–8.

[4] William M. Yen, Marvin J. Weber. Inorganic Phosphors: Compositions, Preparation and Optical Properties. s.l. : CRC Press , 2004 . ISBN 9780849319495.

[5] HA, Höppe. Recent developments in the field of inorganic phosphors. Angew Chem Int Ed Engl. 2009, Vol. 20, 3572-82.

[6] Butler, K. H. Fluorescent Lamp Phosphors. The Pennsylvania State University Press. University Park, 1980.

[7] C.R. Ronda, T. Justel, H. Nikol. Rare earth phosphors: fundamentals and applications. Journal of Alloys and Compounds. 1998, 275–277.

[8] Daniel Dutzler, Markus Seibald, Dominik Baumann, and Hubert Huppertz. Alkali Lithosilicates: Renaissance of a Reputable Substance Class with Surprising Luminescence Properties. Angew. Chem. Int. Ed., 2018, Vol. 57, págs. 13676 –13680.

[9] I. Sabikoglu, M.Ayvacıklı, A.Bergeron, A.Ege, N.Can. Photoluminescenceinvestigations of Li2SiO3:Ln (Ln=Er3, Eu3, Dy3, Sm3) phosphors. 2012, JournalofLuminescence, Vol. 132, págs. 1597–1602.

[10] Zhiren Wei, Kun Zheng, Tengxuan Hou. 2017, International Journal of Applied Ceramic Technology, págs. 1-7.

[11] N. Kuganathan, L.H. Tsoukalas, A. Chroneos. Defects, dopants and Li-ion diffusion in Li2SiO3. Solid State Ionics, 2019, págs. 61–66.

[12] J. Ortiz-Landeros, R. López-Juárez, I.C. Romero-Ibarra, H. Pfeiffer,H. Balmori-Ramírez, C. Gómez-Yánez. Li2SiO3fast microwave-assisted hydrothermal synthesis andevaluation of its water vapor and CO2absorption properties. Particuology, 2016, págs. 129–137.

Clústeres de plata estabilizados en zeolitas y su uso como fósforos luminiscentes en dispositivos de iluminación

Eduardo Coutino-Gonzalez
Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica
Parque Industrial Querétaro, Sanfandila s/n, Pedro Escobedo, Querétaro 76703, México
ecoutino@cideteq.mx

***Resumen*— Clústeres de plata estabilizados en matrices zeolíticas presentan propiedades ópticas atractivas, tales como altos rendimientos cuánticos, y modulación de su color de emisión, lo que los hace candidatos de ser empleados como fósforos luminiscentes en diodos emisores de luz (LEDs, por sus siglas en inglés). Sin embargo, a la fecha, la mayoría de los materiales base clústeres de plata confinados en matrices zeolíticas son activados preferentemente en la región ultravioleta (250 – 350 nm) del espectro electromagnético, lo cual dificulta su uso en LEDs de excitación remota. En este trabajo, se presenta una estrategia para fabricar materiales luminiscentes basados en clústeres de plata y zeolitas con energías de activación cercanas a la región visible (380 – 400 nm) y con rendimientos cuánticos (RC) mayores al 70 % (límite inferior para aplicaciones industriales). Dicha estrategia se basa en el uso de zeolitas tipo LTA conteniendo litio como catión de compensación de carga en su estructura, posteriormente los cationes de litio se intercambiaron por cationes de plata y se procedió a activar el material a través de un tratamiento térmico, resultando en materiales altamente luminiscentes con rendimiento cuánticos mayores del 80 % y emisión de color verde. Dichos materiales fueron incorporados en un prototipo de LED empleando una fuente de excitación de 385 nm, demostrando así la viabilidad de dichos materiales para su uso en dispositivos de iluminación eficientes y de bajo costo empleando zeolitas luminiscentes como fósforos.**

Keywords—clústeres de plata; zeolitas; fotoluminiscencia; LEDs.

I. INTRODUCCIÓN

Las demandas energéticas actuales en conjunto con los sistemas de crecimiento sustentables han servido como un catalizador para el desarrollo de procesos eficientes, de bajo costo, y amenos con el medio ambiente. Un claro ejemplo de dicha transición a procesos energéticos eficientes es el desarrollo de sistemas de iluminación de última generación, como son los diodos emisores de luz (LEDs por sus siglas en inglés). Los LEDs han venido reemplazando sistemas convencionales de iluminación (lámparas incandescentes y fluorescentes) debido a su alta eficiencia y sus bajos costos de operación [1]. Se espera que los avances tecnológicos para este tipo de dispositivos de iluminación en estado sólido reduzcan significativamente tanto el uso global de energía destinado a la iluminación (en un 50%), como el uso de electricidad (en un 11%) para el 2025, comparado con el consumo del año 2000 [2,3]. Además de su alta eficiencia, los dispositivos LEDs presentan mayores tiempos de vida, tiempos más cortos de arranque, y no contienen sustancias peligrosas (como es el caso del mercurio en lámparas fluorescentes). En la actualidad LEDs comercialmente disponibles están mayoritariamente basados en materiales semiconductores, por ejemplo InGaN y GaN (emisores de luz azul) acoplados con fósforos dopados con lantánidos (del tipo YAG:Tb^{3+},$Eu^{2+,3+}$,Ce^{3+}), para producir luz blanca [4]. Sin embargo, la demanda para este tipo de fósforos se ha incrementado exponencialmente durante los últimos años, lo que ha provocado una escasez de suministro, debido a esto es de primordial importancia desarrollar materiales emisores de luz alternativos que puedan ser empleados en dispositivos LEDs y que posean características adecuadas tales como bajos costos de producción, alta estabilidad y eficiencia, así como buena calidad de color. Dentro de estos materiales podemos citar a los clústeres metálicos (CMs), los cuáles han atraído mucho la atención en el ámbito científico en las últimas dos décadas. En el caso particular de CMs, sus propiedades fisicoquímicas, ópticas y electrónicas los han posicionado como una alternativa más viable, comparados con fósforos basados en lantánidos. CMs presentan propiedades luminiscentes las cuáles se originan a partir de transiciones entre diferentes niveles energéticos discretos. CMs exhiben bandas de emisión relativamente amplias cubriendo la mayoría del espectro visible electromagnético de radiación solar, además de rendimientos cuánticos altos, haciéndolos sistemas idóneos para su aplicación como fósforos sustitutos en sistemas de iluminación tipo LEDs [5-7].

Sin embargo, CMs emisores de luz necesitan ser estabilizados para explotar al máximo sus propiedades. Por ejemplo, CMs tienen la tendencia a agregarse y formar nanopartículas metálicas de mayor tamaño con la subsecuente pérdida de sus propiedades luminiscentes. Con el fin de estabilizar CMs a menudo se emplean plantillas protectoras, tales como polímeros, péptidos, o estructuras órgano-metálicas (MOFs por sus siglas en inglés). Por otro lado, las zeolitas son otro tipo de plantillas estabilizantes de tipo inorgánico que han demostrado ser muy útiles en el confinamiento y estabilización

de clústeres luminiscentes de plata, plomo, y azufre (Fig. 1). CMs estabilizados en matrices zeolíticas han demostrado propiedades luminiscentes peculiares cuando son irradiados con luz ultravioleta, alcanzando rendimientos cuánticos cercanos a la unidad. Los materiales zeolíticos son considerados aluminosilicatos cristalinos microporosos, que pueden ser empleados de dos maneras en el confinamiento de nano-estructuras. La primera estrategia es a través del confinamiento tipo "ship-in-a-bottle" en el cuál las especies estabilizadas se someten a un proceso de auto-ensamblaje con el correspondiente aumento de tamaño, impidiendo el escape de las nano-estructuras creadas. La segunda estrategia se basa en un sistema de intercambio catiónico en el que el carácter parcialmente negativo de la red cristalina de las zeolitas permite la incorporación de precursores cargados positivamente, que posteriormente son auto-reducidos para la producción de las especies deseadas. Estudios recientes han demostrado que las propiedades optoelectrónicas de CMs luminiscentes dependen en gran medida del tipo de confinamiento, el tamaño, la composición, así como del entorno local en el que se encuentran, los cuáles son regulados mayoritariamente por las plantillas estabilizadoras (zeolitas). Sin embargo, a pesar de muchos esfuerzos, el estudio de CMs emisores de luz permanece en etapas primarias en donde la necesidad de estudios sistemáticos a nivel fundamental es de alta importancia con miras a su posterior aplicabilidad. Se espera que el desarrollo de estos materiales funcionales aporte nuevos conocimientos y ayude a forjar el camino hacia nuevos sistemas de iluminación más eficientes, versátiles, rentables y amigables con el medio ambiente. En este trabajo se presenta la prueba de concepto del uso de zeolitas LTA intercambiadas con CMs de plata como fósforos luminiscentes en un dispositivo LED de excitación remota, demostrando la aplicabilidad de dichos materiales en dispositivos de iluminación.

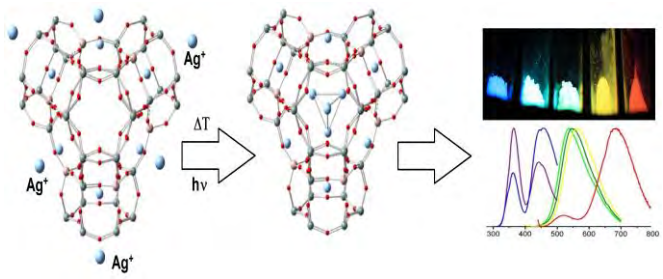


Figura 1. Representación esquemática del uso de plantillas zeolíticas para la estabilización de clústeres metálicos de plata altamente luminiscentes.

II. Materiales y métodos

A. *Síntesis de zeolitas intercambiadas con plata*

Se emplearon zeolitas comerciales LTA (Clariant) conteniendo en su estructura cationes de sodio como agentes compensadores de carga. Posteriormente las zeolitas fueron sometidas a un intercambio catiónico empleando nitrato de litio para reemplazar los cationes de sodio, una vez obtenidas las zeolitas con litio en su estructura se procedió al intercambio del 5 % de los cationes de litio por cationes de plata empleando nitrato de plata, el procedimiento detallado puede encontrarse en publicaciones anteriores [8,9]. Una vez obtenidos las zeolitas intercambiadas con plata, estas se sometieron a un tratamiento térmico a 450 °C por 4 horas, empleando una rampa de temperatura de 5 °C por minuto. Una vez calcinadas las muestras, se dejaron enfriar y se guardaron en la oscuridad para su posterior caracterización.

B. *Caracterización de materiales*

Se empleó la microscopía electrónica de barrido (MEB) para la caracterización morfológica de las muestras, de igual forma se empleó la espectroscopia de fluorescencia para investigar las propiedades luminiscentes de los materiales, y finalmente el análisis termo-gravimétrico para evaluar la estabilidad térmica de los materiales y asociar las temperaturas de deshidratación a los diferentes estadios de emisión de las muestras.

C. *Fabricación del dispositivo LED empleando zeolitas luminiscentes*

La Fig. 2 muestra las zeolitas empleadas, con un tamaño de entre 2 y 5 micras y una morfología cúbica. El análisis elemental obtenido por EDS (espectrometría de dispersión de energía de rayos X) arrojó un porcentaje cercano al 100 % del reemplazo de cationes de sodio por cationes de litio, en las zeolitas intercambiadas con litio, mientras que el porcentaje atómico de plata (en las muestras intercambiadas con plata) se encontró de alrededor del 4.5 %, cifra cercana al porcentaje atómico estimado (5 %).

III. RESULTADOS

A. *Caracterización morfológica de las muestras*

La Fig. 2 muestra las zeolitas empleadas, con un tamaño de entre 2 y 5 micras y una morfología cúbica. El análisis elemental obtenido por EDS (espectrometría de dispersión de energía de rayos X) arrojó un porcentaje cercano al 100 % del reemplazo de cationes de sodio por cationes de litio, en las zeolitas intercambiadas con litio, mientras que el porcentaje atómico de plata (en las muestras intercambiadas con plata) se encontró de alrededor del 4.5 %, cifra cercana al porcentaje atómico estimado (5 %).

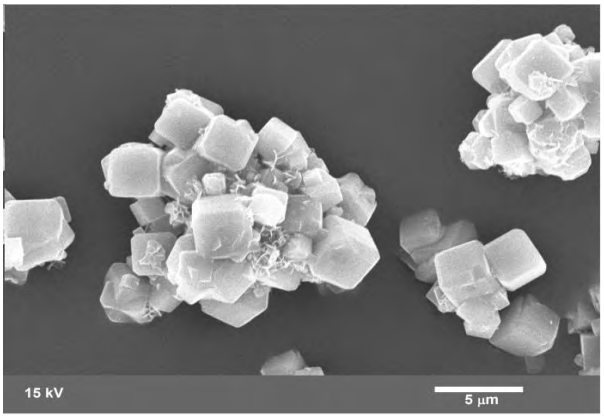


Figura 2. Micrografía de MEB de las zeolitas empleadas en este estudio, se pueden observar tamaños de grano de entre 2 y 5 micras, y una morfología cúbica con bordes truncados.

B. Caracterización óptica de los materiales obtenidos

En la Fig. 3 se observa una fotografía de las zeolitas luminiscentes (izquierda) bajo una lámpara ultravioleta (366 nm) y un mapeo en dos dimensiones (derecha) de las longitudes de onda de excitación y emisión de la muestra. La muestra presenta una emisión en la región del color verde del espectro electromagnético con un máximo de emisión alrededor de los 550 nm, cuando la muestra es excitada entre los 320 y los 380 nm. Los valores de rendimientos cuánticos de la muestran oscilan entre el 72 y el 83 %, dependiendo de la longitud de onda de excitación empleada.

Cabe señalar que la emisión de la muestra disminuye cuando es expuesta a la humedad del ambiente (Fig. 4), esto se ha observado previamente en artículos reportados [10], y se ha atribuido primordialmente a la transferencia de carga de los clústeres luminiscentes de planta hacia los ligandos que los rodean, en este caso los oxígenos que se encuentran formando parte de la estructura de las zeolitas. En este estudio se optó por incluir cationes de litio en la estructura de las zeolitas, esto impidió el decaimiento total de la foto-luminiscencia de las muestras, el rendimiento cuántico pasó de 83 % en las muestras deshidratadas a 12 % en las muestras hidratadas, en casos anteriores la disminución de la luminiscencia fue mayor. Los cationes de litio en la estructura de la zeolita podrían estar interviniendo en la estabilidad de los clústeres de plata (en su estado activo luminiscente) de dos formas; la primera sería a través de la formación de una pantalla protectora que fungiría como mediadora entre los oxígenos que forman parte de la zeolita y los clústeres de plata luminiscentes, como se ha reportado previamente [11], y la siguiente forma sería a través de la contracción de la celda unitaria de la zeolita [12], lo que conllevaría a la disminución de las cavidades donde los clústeres de plata se encuentran estabilizados, impidiendo de cierta forma la movilidad de estos y por ende reteniendo las propiedades luminiscentes de los clústeres de plata.

Para investigar a detalle el efecto de la cantidad de agua presente en las muestras y correlacionar este parámetro a la emisión y rendimiento cuántico de las muestras, se empleó el análisis termo-gravimétrico. La Fig. 5 muestra la correlación entre la pérdida de agua en la muestra y el incremento en el rendimiento cuántico de la muestra, la pérdida más significativa de agua ocurre alrededor de los 100 °C, sin cambios significativos en el rendimiento cuántico de la muestra. La segunda pérdida significativa de agua en la muestra se presenta entre los 350 y 400 °C, es aquí en donde se observa un incremento sustancial del rendimiento cuántico de la muestra, pasando de valores por debajo del 20 % a rendimientos cuánticos por arriba del 60 %, hasta alcanzar su máximo valor a los 450 °C (83 %). Este comportamiento indica la gran sensibilidad de los materiales en su estado altamente luminiscentes con respecto a la cantidad de agua presente en la muestra, de manera que se necesita un porcentaje de hidratación de menos del 2 % para que se produzca una disminución significativa de la emisión verde de los materiales estudiados.

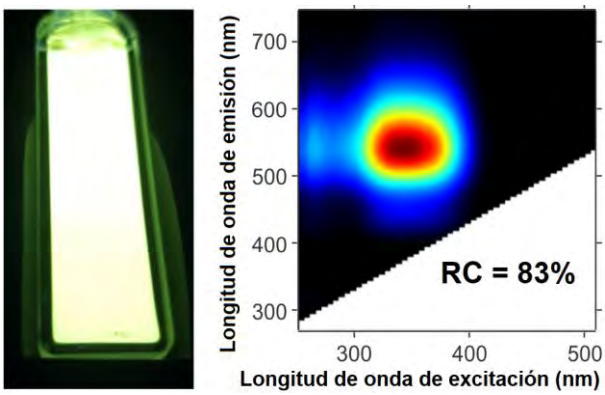


Figura 3. Fotografía (izquierda) de las zeolitas intercambiadas con plata bajo iluminación ultravioleta (366 nm) y mapeo en dos dimensiones (derecha) de las longitudes de onda de excitación y emisión de la muestra.

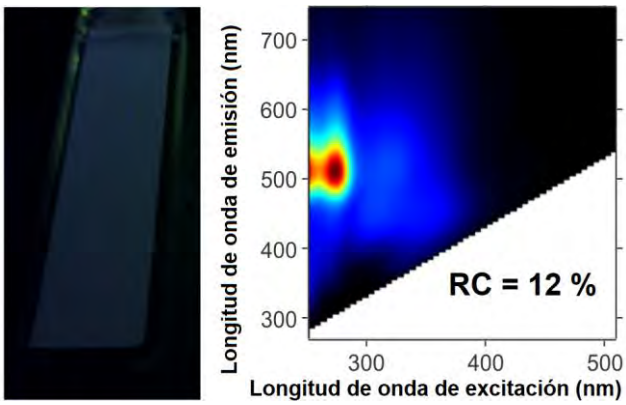


Figura 4. Fotografía (izquierda) de las zeolitas intercambiadas con plata e hidratadas bajo iluminación ultravioleta (366 nm) y mapeo en dos dimensiones (derecha) de las longitudes de onda de excitación y emisión de la muestra.

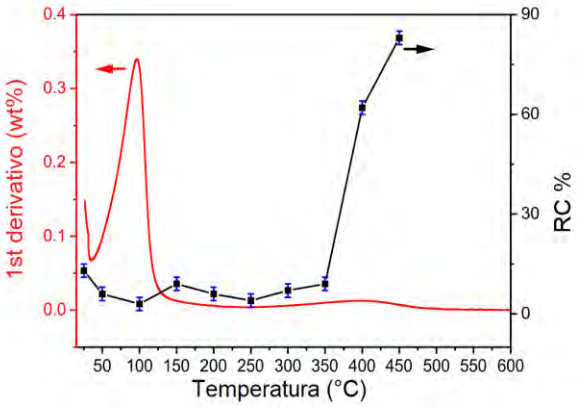


Figura 5. Correlación de los análisis de los rendimientos cuánticos y la presencia de agua en las muestras empleando análisis termo-gravimétrico.

C. Caracterización del prototipo de LED fabricado empleando zeolitas luminiscentes como fósforos

La Fig. 6 muestra una fotografía del prototipo de LED construido a partir de las zeolitas luminiscentes sintetizadas en este estudio. Se aprecia el material luminiscente siendo excitado por un LED remoto (385 nm), en la parte inferior izquierda de la figura se distingue el LED empleado para excitar a la capa delgada de zeolitas luminiscentes que generan el color verde de emisión. El uso de zeolitas luminiscentes, con longitudes de onda de excitación cercanas a la región visible, en un prototipo de LED remotamente excitado representa un avance en el desarrollo de sistemas de iluminación, dado que no se emplean materiales críticos para su elaboración y pueden ser fabricados con materiales abundantes, tales como las zeolitas. Se sigue explorando el desarrollo de materiales que emitan en la región roja del espectro electromagnético para poder realizar combinaciones de fósforos con miras a la obtención del color blanco.

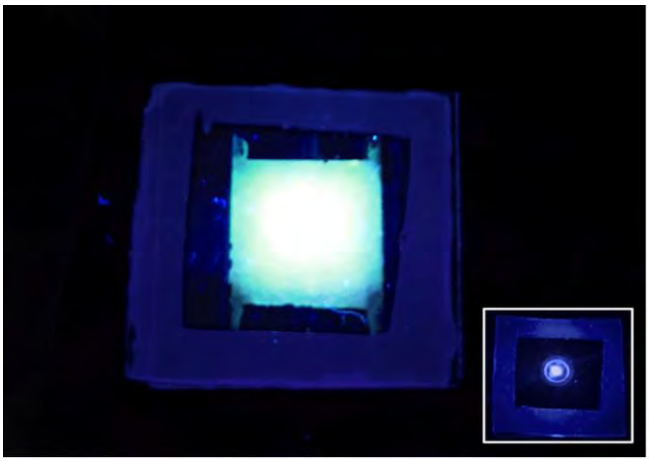


Figura 6. Prototipo de LED desarrollado empleando las zeolitas luminiscentes obtenidas en este estudio.

IV. Conclusiones

En este estudio se sintetizaron zeolitas luminiscentes conteniendo clústeres luminiscentes de plata en su estructura, para fabricar dichos materiales se empleó la zeolita LTA conteniendo litio en su estructura (como catión compensador de cargas) y una sal precursora de plata. Las muestras fueron activadas térmicamente dando como resultados zeolitas luminiscentes con rendimientos cuánticos por arriba del 80 % y longitudes de onda de excitación entre 320 y 380 nm, lo que representa un avance en el desarrollo de fósforos alternativos para ser empleados en dispositivos de iluminación eficientes, tales como los LEDs. De igual forma se demostró la prueba de concepto del uso de los materiales obtenidos en este estudio en un prototipo de LED remotamente excitado, los resultados son alentadores, sin embargo, todavía se deben llevar a cabo procesos de optimización para llegar al desarrollo de un producto comercial viable.

Reconocimientos

Se agradece a la unión europea por al apoyo recibido a través del proyecto SACS (self-assembly in confined space, FP7/2007-2013 proyecto n° 310651) y al programa de Cátedras de CONACYT.

Referencias

[1] M. S. Shur, R. Zukauskas, "Solid-state lighting: toward superior illumination," Proc. IEEE, vol. 93, pp. 1691–1703, 2005.

[2] N. Holonyak, "Is the light emitting diode (LED) an ultimate lamp?" Am. J. Phys., vol. 68, pp. 864-866, 2000.

[3] E. Jones, "The promise of solid state lighting for general illumination," Optoelectronics industry development association: Washington, D.C., 2001.

[4] S. Shionoya, Phosphor Handbook - Introduction to the Handbook, Crc Press-Taylor & Francis Group: Boca Raton, 1999.

[5] E. Coutino-Gonzalez, et al., "Silver clusters in zeolites: from self-assembly to ground-breaking luminescent properties" Acc. Chem. Res., vol. 50, pp. 2353–2361, 2017.

[6] W. Baekelant, E. Coutino-Gonzalez, J. A. Steele, M. B. J. Roeffaers, J. Hofkens, "Form follows function: warming white LEDs using metal cluster-loaded zeolites as phosphors," ACS Energy Lett., vol. 2, pp. 2491–2497, 2017.

[7] O. Fenwick, et al., "Tuning the energetics and tailoring the optical properties of silver clusters confined in zeolites," Nat. Mater., vol. 15, 1017–1022, 2016.

[8] G. De Cremer, et al., "Characterization of fluorescence in heat-treated silver-exchanged zeolites," JACS, vol. 131, pp. 3049–3056, 2009.

[9] E. Coutino-Gonzalez, et al., "X-ray irradiation-induced formation of luminescent silver clusters in nanoporous matrices," Chem. Comm., vol. 50, 1350–1352, 2014.

[10] R. Seifert, R. Rytz, G. Calzaferri, "Colors of Ag^{+}-exchanged zeolite A." J. Phys. Chem. A, vol. 104, pp. 7473–7483, 2000.

[11] E. Coutino-Gonzalez, et al., "Thermally activated LTA(Li)–Ag zeolites with water-responsive photoluminescence properties," J. Mater. Chem. C., vol. 3, 11857–11867, 2015.

[12] W. Bakelant, et al., "Shaping the optical properties of silver clusters inside zeolite A via guest-host-guest interactions," J. Phys. Chem. Lett., vol. 9, 5344–5350, 2018.

Estudio comparativo aplicando ACV para la determinación de CO_2 en la etapa de construcción de un edificio habitacional

Irais Fuerntes Colín, Rocio Sánchez Pérez, Ignacio García Sánchez
Centro Mexicano para la Producción más Limpia
Instituto Politécnico Nacional
Ciudad de México, México
irais_isa@hotmail.com

***Resumen*— Los edificios son grandes consumidores de energía, recursos naturales y generadores de emisiones atmosféricas, se estima de 40 al 70% de los GEI (Gases efecto Invernadero) a nivel global. En Europa se calcula que el 40% de la energía consumida es por este sector y cerca del 60% de los recursos extraídos de la litosfera.**

La industria de la construcción en México ha presentado un crecimiento de 0.6% en 2018, en tanto que el subsector de edificaciones creció en 1.3 % por lo que es necesario buscar alternativas que disminuyan las emisiones de CO_2 en todo su ciclo de vida. Considerando los objetivos de desarrollo sostenible (ONU) se incluye; las ciudades y comunidades sostenibles, el compromiso que México asumió en la firma del Protocolo de Kioto, reflejando en las metas de reducción de emisiones de GEI para el 2020, 30 % y 2050, 50%.

Por lo que el presente trabajo realiza un estudio comparativo de las emisiones de CO_2 generadas durante la etapa de construcción de un edificio con criterios de sustentabilidad (planta de tratamiento de agua, celdas fotovoltaicas, vidrios de baja emisividad, áreas verdes, entre otros) y uno convencional. Utilizando el Análisis de Ciclo de Vida (ACV) de puerta a puerta en la etapa de construcción.

Los resultados presentan mayores emisiones de CO_2 durante la construcción del edificio con criterios de sustentabilidad, asociado a mayor cantidad de materiales para la instalación de la planta de tratamiento de aguas residuales, tanque elevado para agua tratada y sistema fotovoltaico.

Aunque inicialmente genera mayores emisiones el edificio sustentable, este tiende a reducir los impactos durante el uso, ya que reportes en la India demuestran que el consumo energético en la etapa de uso equivale al 80 a 85 % del total de energía consumida durante todo el ciclo de vida del edificio.

Keywords—CO2, Sustentabilidad, Edificios, ACV

I. INTRODUCCIÓN

En los años recientes se ha presentado un incremento en la temperatura global, debido a la alta concentración de CO_2 atmosférico. Siendo el proceso constructivo el que aporta del 40% al 70% de gases efecto invernadero [1] y [2].

Los edificios son grandes consumidores de energía en el mundo; es un sector que influye en el consumo de recursos naturales y emisiones atmosféricas, [3] tan solo en Europa se estima que alrededor de 40% de la energía total consumida es del sector de edificios [4] y cerca del 60% de los recursos naturales extraídos de la litosfera [5]. Incrementa los problemas ambientales y la dependencia energética [6]

El Protocolo de Kioto, aborda la problemática mundial del cambio climático y sus efectos. Y se ha establecido estrategias como, los objetivos de sustentabilidad determinados por la Organización de las Naciones Unidas, [7] de los cuales de manera particular aplican a este estudio: los objetivos 11 y 12.

Derivado de los compromisos asumidos por México con la firma del Protocolo de Kioto, para la reducción de gases efecto invernadero. En los últimos años se ha promulgado normatividad para la regulación de estas emisiones, como son:

- Ley de protección y desarrollo de los bioenergéticos (2008).
- Ley general del cambio climático (2012).
- Reglamento de la ley de cambio climático en materia del registro nacional de emisiones (2014).
- Ley de transición energética (2015).

Lo que obliga que los generadores y usuarios de energía se comprometan con la reducción y uso eficiente de la energía, para de esta forma disminuir las emisiones de los GEI asociados a la generación de energía.

Por lo que el presente trabajo busca evaluar las emisiones de CO_2 generadas durante la etapa de construcción de un edificio convencional y un edificio sustentable.

II. CIUDADES SUSTENTABLES

Las ciudades sustentables buscan lograr un hábitat respetuoso con el medio ambiental, social y económicamente saludables para sus poblaciones, sin comprometer las capacidades de las generaciones futuras para experimentar lo mismo [8].

El diseño de la ciudad se basa en tres principios de planificación: uso compacto del terreno, orientado al tránsito y con una red de agua y vegetación. Convirtiéndose en una ciudad de recursos eficientes y bajas emisiones de carbono, equilibrio entre lo comercial y el interés público, y garantiza crear comunidades socialmente inclusivas [9.]

Según el Fondo para el Medio Ambiente Mundial (FMAM) menciona como el mayor caso de éxito de eco-cuidad, la Ciudad de Tianjin, China. En la cual se convirtió un desierto a una ciudad socialmente armónica, amistosa con el medio ambiente y que usa eficientemente sus recursos.

A. Analisis de Ciclo de Vida (ACV).

El ACV se utiliza en la selección, diseño y optimización de un producto/proceso además puede integrarse con técnicas de simulación y herramientas de diseño para ayudar a las empresas a ser plenamente conscientes de las consecuencias de sus acciones, tanto dentro como fuera del sitio [10].

El ACV es una de las herramientas que gradualmente tomó relevancia en la industria de la construcción para evaluar los impactos ambientales [11] y [12]. Proporciona un enfoque holístico, para evaluar los efectos ambientales de las actividades humanas e identificar áreas potenciales de mejora.

El ciclo de vida estándar de un edificio se puede dividir en tres fases, cada fase consta de unas pocas etapas del ciclo de vida: fase de montaje, fase de funcionamiento y fase de desmontaje [13].

B. Edificaciones sustentables.

La definición de edificio verde es presentada de manera formal en la Conferencia de Naciones Unidas de Rio de Janeiro en 1992 con el objetivo de proporcionar espacios de vida y trabajo, seguros, cómodos y saludables [14].

Hernández Moreno en el 2008 define la sustentabilidad en la arquitectura como: la forma racional y responsable de crear espacios habitables para el ser humano, bajo las premisas del ahorro de los recursos naturales, financieros y humanos, lo cual justifica la relación con el ámbito del desarrollo sustentable (sociedad, medio ambiente y economía), para lo cual debe cubrir también los requerimientos de habitabilidad del presente y del futuro.

Se consideran como edificios sustentables aquellos que, reducen sus impactos negativos en el ambiente, tomando en cuenta el ciclo de vida del mismo, es decir, desde el diseño, construcción, operación, mantenimiento, remodelación y demolición [15].

Existen diversas metodologías para evaluación de las edificaciones sustentables, dentro de las cuales se destacan: Passive house en Alemania (1970), Building Research Establishment Environmental Assessment Methodology (BREEAM) en Reino Unido en 1990; mientras que en 1994, se funda en San Francisco, Estados Unidos el U.S. Green Building Council, desarrollador de LEED® (Leadership in Energy and Environmental Design), Programa de Certificación de Edificaciones Sustentables (PCES) publicada en la Gaceta Oficial del Distrito Federal en 2008, NMX-AA-164-SCFI-2013 publicada en el Diario Oficial de la Federación en Septiembre del 2013. [16].

C. Impactos Ambientales durante la construcción.

Impacto ambiental es definido por la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA) como: modificación del ambiente ocasionada por la acción del hombre o de la naturaleza.

Durante el proceso de construcción se han identificado los siguientes impactos ambientales en Norte América haciendo estimaciones de la representación de los porcentajes en cada país (tabla 1):

Tabla1. Impactos ambientales en la construcción convencional de edificaciones en Norte América

Impacto	USA[1]	México[2]	Canadá[3]
Consumo de agua	14%	5%	12%
Generación de residuos	30%	20%	25%
Emisiones de CO_2	38%	20%	35%
Uso total de energía	25 – 50%	17%	30%
Consumo de energía eléctrica	72%	25%	SD
Uso de materiales vírgenes	40%	SD*	50%

Dentro del cual se encuentra el CO_2, y otros GEI (vapor de agua, CO_2, CH_4, N_2O y CFC´s) el cual contribuye al cambio climático por la generación del efecto invernadero. Lo que está provocando un incremento de la temperatura del planeta.

Los GEI se emplean como indicadores (Climate Change Indicator, CCI). Su medida se hace relativa al efecto producido por un kg de CO_2 equivalente (kg CO_2 eq).

III. CASO DE ESTUDIO

El presente estudio se desarrolló en conjunto con el constructor desde el proceso del diseño del edificio, el cual se construirá en el Estado de México.

El edificio habitacional de 10 departamentos en 5 niveles cuenta con una superficie de suelo de 300 m^2, superficie de construcción de 1472 m^2, un sótano, áreas verdes y roof garden (Figura 1)

[1] Consultado en http://leed.usgbc.org/leed.html
[2] Tomado de Vallejo, 2014. P.31
[3] Tomado de Comisión para la Cooperación Ambiental, 2008. P 22

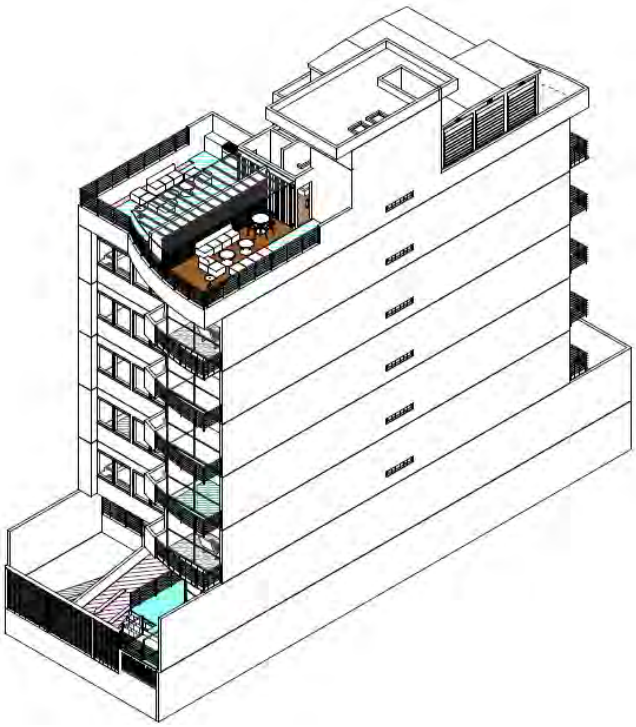


Figura 1. Fachada isometrica del edificio a estudiar

A. Comparación de edificios.

Para el establecimiento de la comparación de los edificios, se determinó el mismo edificio, con las mismas características estructurales y métodos constructivos, únicamente se hizo diferencia en los criterios de sustentabilidad integrados desde el diseño. para el edificio sustentable (Tabla 2).

Tabla 2. Diferencias significativas para la comparación del edificio convencional vs edificio sustentable

Criterio	Edificio sustentable	Edificio convencional
Estructura metálica	✓	✓
Concreto y block de concreto	✓	✓
Elevador	✓	✓
Áreas verdes y roof garden	✓	-
Planta de tratamiento de aguas	✓	-
Sistema fotovoltaico	✓	-
Pozo de recarga de agua	✓	-

IV. METODOLOGÍA

Se trabajo con el constructor en la selección de los criterios de sustentabilidad a emplear, derivado de esto se generó el presupuesto y la explosión de insumos, dicha información sirvió de entrada para alimentar el inventario, se realizó el balance de materia y energía para establecer las entradas y salidas en el proceso de construcción.

Se empleó la metodología descrita en la norma ISO 14040 e ISO 14044 (Figura 2)

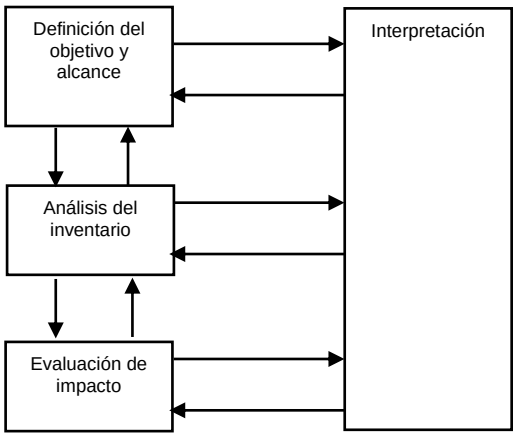


Figura 2. Metodología del ACV
Fuente: ISO 14040:2006

Las emisiones de CO_2 se calcularon para maquinaria y equipos empleando la metodología del IPCC, Volumen II, capitulo 3 Combustión móvil, en la cual se establece que se deberá de emplear información del país si está disponible de acuerdo con lo siguiente:

- Lista de combustibles 2019 y poder calorífico (CONUEE) que se utilizará para el reporte al RENE 2018
- *Tabla 1:* Factores de emisión e incertidumbre para gasolina y *Tabla 4:* Factores de emisión e incertidumbre para el diésel tomados de "Factores de emisión para los diferentes tipos de combustibles fósiles y alternativos que se consumen en México, 2014" INECC-SEMARNAT

Se utilizaron las siguientes fórmulas para la determinación de emisiones de gases efecto invernadero para alimentar el inventario.

$$CC = \frac{TO\ (h)}{RM\ \left(\frac{L}{h}\right)} \quad (1)$$

Donde:

CC= Consumo de combustible
TO= Tiempo de operación
RM=Rendimiento de maquinaria o equipo.

Para la determinación de emisiones de CO_2, CH_4 y N_2O

$$Emisión = \sum_a \left[Combustible_a(MJ) * Factor\,de\ emisión\ \left(\frac{kg}{MJ}\right)\right] \quad (2)$$

V. RESULTADOS

Los resultados son preliminares, se puede observar (Tabla 3) que las mayores emisiones CO_2 eq se presenta en el edificio sustentable, en tanto, que el edificio convencional presenta 4.8% menos en comparación con el sustentable. Dicho comportamiento puede ser atribuido a que se requiere mayores materiales y tiempo de operación de maquinaria y equipo, para

la instalación de la planta de tratamiento, sistema fotovoltaico, tanque elevado y cisternas de almacenamiento de agua tratada.

Tabla 3. Comparación de edificio sustentable y edificio convencional de emisión de GEI, en la etapa de construcción

Edificio	Emisiones de CO_2 eq.	
	Kg CO_2 eq	Kg CO_2 eq/ m^2
Sustentable	14223071.1	9662.412
Convencional	13571108.1	9219.503

VI. Conclusiones

Los resultados obtenidos en la etapa de construcción de un edificio sustentables, representa mayores emisiones de CO_2 eq en relación con el edificio convencional, por lo que es necesario hacer la evaluación en la etapa de uso para cuantificar las reducciones de CO_2, derivado de la aplicación de criterios de sustentabilidad.

VII. Referencia

[1] M. Mihai, V. Tanasiev, C. Dinca, A. Badea y R. Vidu, «Passive house analysis in terms or energy performance,» Energy and Buildings, pp. 74-86, 2017. J. Clerk Maxwell, A Treatise on Electricity and Magnetism, 3rd ed., vol. 2. Oxford: Clarendon, 1892, pp.68-73.

[2] A. Petit-Boix, P. Llorach-Massana, D. Sanjuan-Delmás, J. Sierra-Pérez, E. Vinyes, X. Gabarrell y J. Rieradevall, «Application of life cycle thinking towards sustainable cities: A review,» Journal of Cleaner Production, pp. 939-951, 2017. K. Elissa, "Title of paper if known," unpublished.

[3] L. F. Cabeza, L. Rincón, V. Vilariño, G. Pérez y A. Castell, «Life cycle assessment (LCA) and life cycle energy analysis (LCEA) of buildings and the building sector: A review,» Renewable and Sustainable Energy Reviews, pp. 394-416, 2014.

[4] I. Zabalza Bribián, A. Aranda Usón y S. Scarpellini, «Life cycle assessment in buildings: State-of-the-art and simplified LCA methodology as a complement for building certification,» Building and Enviromental, pp. 2510-2520, 2009.

[5] I. Zabalza Bribián, A. Valero Capilla y A. Aranda Usón, «Life cycle assessment of building materials: Comparative analysis of energy and enviromental impacts and evaluation of the eco-efficiency improvement potential,» Building and Environment, nº 46, pp. 1133-1140, 2011..

[6] Z. Dong-Xue, H. Bao-Jie, C. Johnson y M. Ben, «Social problem of green building: From the humanistic needs to social acceptance,» Renewable and Sustainable Energy Reviews, nº 51, pp. 1594-1609, 2015.

[7] ONU México, «Objetivos de desarrollo sostenible,» 2018. [En línea]. Available: http://www.onu.org.mx/agenda-2030/objetivos-del-desarrollo-sostenible/. [Último acceso: 26 abril 2018].

[8] The United Nations Center for Human Settlements and the United Nations Environment Programme, Susutainable Cities Programm (SCP), Nairobi, Kenia: Institutionalising teh Environmental Planning and Management Process, 1999.

[9] Fondo para el Medio Ambiente Mundial, «World Bank Group,» 2018. [En línea]. Available: https://www.thegef.org/sites/default/files/publications/GEF_and_Cities_gatefoldES_0.pdf. [Último acceso: 15 junio 2018].

[10] C. Ingrao, F. Scrucca, C. Tricase y F. Asdrubali, «A comparative Life Cycle Assessment of external wall- compositions for cleaner construction solutions in buildings,» Jornal of Cleaner Production, nº 124, pp. 283-298, 2016.

[11] T. Malmqvist, M. Glaumann, S. Scarpellini, I. Zabalza y A. Aranda, «Life cycle assessment in building: The ENSLIC simplified method and guidelines,» Energy, pp. 1900-1907, 2011.

[12] S. Lasvaux, F. Achim, P. Garat, B. Peuportier, j. Chevalier y G. Habert, «Correlation in Life Cycle Impact Assessmente methos (LCIA) and indicators for construction meterials: What metters?,» Ecological Indicators, pp. 174-182, 2016.

[13] T. Jai Wen, H. Chin Siong y Z. Z. Noor, «Assessment of embodied energy and global warming potencial of building construction using life cycle analysis approach: Case studie of residential buildings in Iskandar Malaysia,» Energy Building, nº 93, pp. 295-302, 2015.

[14] S. Hernández Moreno, «El Diseño Sustentable como Herramienta para el Desarrollo de la Arquitectura y Edificación en México,» Acta Universitaria, vol. 18, nº 2, pp. 10-23, Mayo - Agosto 2008.

[15] G. Huelsz y J. A. Sierra, «Hacia edificaciones más sustentables,» 01 Septiembre 2013. [En línea]. Available: http://www.revista.unam.mx/vol.14/num9/art29/. [Último acceso: 20 Enero 2017].

[16] V. M. Vallejo, «Diversas Certificaciones Aplicables a los Edificios Sustentables en México,» Mayo- Agosto 2014. [En línea]. Available: www.acatlan.unam.mx/file_download/2081/multi-2014-05-02.pd. [Último acceso: 20 Enero 2017].

Curvas de aprendizaje en la evolución tecnológica de generación de energía eléctrica por fuentes renovables en México

**R. Carreón Sosa,*
Departamento de Energía,
Instituto de Ingeniería, UNAM,
Ciudad de México, MÉXICO.
ricardocarreonsosa@gmail.com

D. Bonilla Vargas
Investigador Titular "A"
Instituto de Investigaciones Económicas, UNAM,
Ciudad de México, MÉXICO.
dbonilla@iiec.unam.mx

***Resumen*— Se ofrece una investigación, original que permite conocer y analizar el desarrollo de la generación de energía renovable en México. Se evalúan, los tipos de tecnologías con mayor participación en la matriz energética, por medio de una metodología cuantitativa que utiliza un modelo estadístico que permite reconocer el desarrollo de capacidades tecnológicas en este sector, lo cual implica el desarrollo de conocimientos, habilidades, y reconoce la capacidad de adquirir, usar, absorber, adaptar, mejorar y generar nuevas tecnologías. Con ello es posible identificar oportunidades, explorar soluciones tecnológicas posibles, estudiar y seleccionar las tecnologías más apropiadas y adoptar nuevos conocimientos tecnológicos.**

El modelo reconoce las mejores condiciones que han existido en la generación eléctrica por fuentes renovables y han adoptado mejores condiciones para operar, adaptar la tecnología a las condiciones locales y a modificar la tecnología en respuesta a los cambios del entorno.

En esta investigación más allá de los aspectos computacionales se elabora un análisis de los datos obtenidos por medio de las curvas de aprendizaje, con la cual podremos encontrar la relación que existe entre la tasa de aprendizaje de cada tecnología con respecto a la disminución de tiempo de generación eléctrica cada vez que se aumenta la producción de energía eléctrica por medio de fuentes renovables.

Esta investigación permite explicar las tendencias que experimenta el desarrollo de este sector, a fin de prevenir y resolver problemas económicos, ambientales, tecnológicos y sociales, y así poder involucrar a las tecnologías con mejor tasa de aprendizaje a nuevos procesos de innovación en la generación de energía eléctrica en México, es decir; cuanto mayor sea la experiencia acumulada, menor será el tiempo de generación eléctrica renovable, con respecto a periodos anteriores.

El desarrollo de esta investigación se ofrece en varias etapas, comenzando por describir los antecedentes que involucran el origen y desarrollo del uso de recursos para generar electricidad por medios renovables y se ofrece un panorama actual desde los diversos enfoques económicos a fin de interpretar la información económica, estadística, y los datos obtenidos.

Keywords*— *Tasa de aprendizaje, Generación de energía renovable, Innovación, Curva de aprendizaje

I. Introducción

En México se ha impulsado la transición a un consumo de energía más responsable y una generación de energía por fuentes cada vez más amigables con el ambiente.

Las cooperaciones entre sociedades y alianzas estratégicas son clave para un desempeño en la implementación de nuevas tecnologías e innovación en proyectos de energía renovable; el cálculo de la tasa de aprendizaje, un análisis de los índices energéticos actuales y una revisión adecuada de las tendencias nacionales, permitirán ofrecer a esta investigación, alternativas para determinar propuestas y desarrollar herramientas en la implementación de mecanismos energéticos que funcionen con energéticos amigables al ambiente.

Siguiendo adecuadamente una metodología cuantitativa para distinguir la tecnología renovable más adecuada para su implementación en México, se propone utilizar una técnica prospectiva denominada "curvas de aprendizaje", con la cual podremos encontrar la relación con respecto al aumento de la experiencia acumulada, y la disminución del tiempo de generación eléctrica renovable, con respecto a periodos anteriores.

Cada vez que se aumenta la producción por medio de las distintas alternativas de generación de energía eléctrica, renovable el porcentaje de la curva de aprendizaje disminuye.

El análisis se basa en la literatura donde en el concepto de "sociedad del conocimiento" resalta el crecimiento productivo que existe en presencia del conocimiento, como es el acortamiento del ciclo (de producción) y el aumento en la diversidad de relaciones de conocimiento (L. Corona, J. Jasso, 2005).

En la literatura (Karl Marx, Grundrisse, 1858) destaca la cuestión cognitiva resultado de rutinas, además se subrayan la importancia del capital humano como un importante medio de producción, y reconoce que en gran medida el crecimiento en los países es consecuencia del aprendizaje adquirido.

II. Desarrollo

De esta manera es importante tomar en cuenta los siete aspectos centrales que se sintetizan para establecer una sociedad del conocimiento:

Conocimiento, saber e información

La innovación como actividad del conocimiento.

El aprendizaje como medio de acumulación y difusión (del conocimiento).

Diversidad regional y sectorial y acceso a las tecnologías

Redes Alianzas y fusiones entre actores sociales.

Organización Empresarial Flexible.

Riesgo y financiamiento de la innovación.

Para realizar esta investigación centrados en el aprendizaje como medio de acumulación y difusión (del conocimiento). se consultaron los siguientes artículos relacionados al progreso tecnológico a partir de las curvas de aprendizaje, y el impacto de las diferentes tecnologías de generación de energía, y su penetración en el mercado, con ello se evidencia su impacto en la sociedad y es tomado como referencia teórica para evaluar el desarrollo y tendencias de la energía renovable en México.

Tabla 1. Artículos consultados.

Autor	*Título*	*Editorial*	*Publicación*
FarmerJ. Doyne y Francois Lafond	How predictable is technological progress?	Elsevier / Science Direct	2016 ENERO
Alan Mc Donald	Tasa de aprendizaje de tecnologías de energía	Elsevier / Energy Policy	2001 MARZO
Jamasb Tooraj	Cambio técnico teoría y curvas de aprendizaje: modelos de progreso en tecnologías Generación Eléctrica	The Energy Journal, Vol. 28, No. 3. IAEE.	2007
Marchetti	Modelo de sustitución de energía primaria. En la interacción entre la energía y la sociedad	Previsión tecnológica y Cambio Social	1977
Björn Nykvis y Måns Nilssont	La rápida caída de los costos de los paquetes de baterías para vehículos eléctricos	Nature, Climate Change	2015 MARZO
Kramer Gert Jan y Martin Haigh	No hay cambio rápido de la energía baja en carbono	Nature	2009 DICIEMBRE
J. Tilindisa, V. Kleiza	Learning curve parameter estimation beyond traditional statistics	Elsevier / Science Direct	2017 ENERO
Levente Malyusza, Attila Pema	Predicting future performance by learning curves	Elsevier / Energy Policy	2014 JULIO
E. Martínez a, F. Sanz, S. Pellegrini a, E. Jiménez c, J. Blanco	Life cycle assessment of a multi-megawatt wind turbine	Elsevier / Science Direct	2008 JULIO

Existen coincidencias en el análisis de los diferentes autores ya que destacan el valor que ofrecen las previsiones y la predicción de la tasa de mejora tecnológica que permite una adecuada planificación e inversión, sin embargo; reafirman sus limitantes, cuando la incertidumbre es grande, mencionan que no es recomendable acreditarlas en su totalidad.

Al hacer previsiones del progreso tecnológico, se puede estimar la probabilidad de la penetración en el mercado de diferentes tecnologías renovables y convertirse en una tecnología competidora en el futuro. (J. Doyne Farmer and Francois Lafond ,2015).

A Gordon More, también se le adjudica uno de los modelos matemáticos más utilizados en ejercicios de predicción tecnológica, es la "Ley de Moore" la cual menciona la forma en la cual los costos tienden a caer de manera exponencial, a diferentes velocidades y dependen de la tecnología.

Doyne Farmer y Francois Lafond (2015), mencionan "la relación que existe entre el costo y la producción acumulada sugerido originalmente por Wright (1936) quien comenta que para cualquier operación que se repita, el tiempo necesario para la operación disminuirá en una fracción fija conforme se duplique el número de repeticiones", es decir; a medida que se acumula experiencia en la producción de un producto o servicio existe la oportunidad de reducir tiempo y costos, cuanto más produce una empresa, más aprende a producir de forma eficiente. En el artículo Farmer cita a Nagy, (2013), quien probo que la Ley de Moore y de las leyes de Wright se encuentran empatadas en el primer lugar en cuanto a su pronóstico de desempeño.

Tooraj Jamasb, 2007 consideraba que las curvas de aprendizaje se utilizaban para estimar el cambio técnico como resultado de las actividades innovadoras mencionaba que el cambio técnico se representa a través del efecto del aprendizaje y generalmente derivado de las curvas de aprendizaje donde el progreso se mide típicamente en términos de reducción de costos unitarios o precios de un producto en función de la experiencia obtenida, de aumento de capacidad o producción acumulada.

Alan Mc Donald y Leo Schrattenholzer, en su artículo "Learning rates for energy technologies", (2001), estimaron las tasas de aprendizaje para evaluar el rendimiento en modelos de energía a largo plazo y mencionan que, el aprendizaje tecnológico, provoca la reducción de costos a medida que los fabricantes de tecnología acumulan experiencia, así como las interrupciones en la producción puede provocar que se pierda la experiencia y los costos unitarios aumenten, es decir, también es posible que el fenómeno del olvido y pérdida de la experiencia acumulada existan.

En el artículo "Learning curve parameter estimation beyond traditional statistics" publicado en 2017 por Tilindis y V. Kleiza, se refiere a las curvas de aprendizaje como una técnica que se utiliza para modelar el desarrollo de las capacidades humanas, comentan en el artículo que inicialmente, las curvas de aprendizaje se utilizaron en la producción en masa para predecir la mejora del rendimiento. En dicho artículo ofrecen una colección de modelos matemáticos útiles para estimar las curvas de aprendizaje a partir diferente número de parámetros.

Tabla 2. Modelos de estimación de curvas de aprendizaje. Fuente. Predicting future performance by learning curves. Levente Malyusza, Attila, 2014.

Modelo	Expresión matemática	Numero de parámetros
Wright's	$y_W(x) = \beta x^{-\alpha_W}$	2
Crawford's	$y_c(x) = \beta x^{-\alpha_c}$	2
Plateau	$y_p(x) = \beta x^{-\alpha_p} + \gamma$	3
Stanford-B	$y_B(x) = \beta(x+B)^{-\alpha_B}$	3
Dejong's	$y_D(x) = \beta(M + (1-M)x^{-\alpha_D})$	3
S-Curve	$y_S(x) = \beta(M + (1-M)(x+B)^{-\alpha_S})$	4
Dual phase	$y_{CM}(x) = \chi\beta x^{-\alpha_C} + (1-\chi)\beta x^{-\alpha_M}$	5
2-parameter hyperbolic	$y(x) = k(\frac{x}{x+T})$	2
3-parameter hyperbolic	$y(x) = k(\frac{x+p}{x+p+r})$	3
Exponential	$y_e(x) = \beta_e e^{-\alpha_e x}$	2
Exponential with breaking point	$y(t) = \begin{cases} \frac{\delta}{\lambda^\delta} e^{-(\frac{t}{\lambda})^{\delta-1} t^{\delta-1}}, t < t_0 \\ \frac{\delta}{\lambda^\delta} e^{-(\frac{t_0}{\lambda})^{\delta-1} t_0^{\delta-1}}, t \geq t_0 \end{cases}$	3

En el análisis del comportamiento de las curvas de aprendizaje en el sector energético renovable en México, se utiliza el modelo "Wright's" para calcular la tasa de aprendizaje de las principales seis tecnologías de generación de energía eléctrica por fuentes renovables, se va a utilizar un programa desarrollado en Microsoft Excel, llamada "Curvas de Aprendizaje", donde a partir de datos proporcionados como de generación de energía, en un tiempo determinado, podemos conocer cual tecnología renovable tiene un mejor desempeño en su implementación de acuerdo a su tasa de aprendizaje.

III. METODOLOGÍA

A. *Consideraciones Iniciales*

Esta investigación construye una base empírica para conocer las tasas de aprendizaje de las diferentes tecnologías de conversión de energía, obtenida a partir de la acumulación de experiencia y reducciones de costos para una serie de tecnologías energéticas.

Asignado un año como el tiempo en el cual se realizó un ciclo de producción y la generación de electricidad en dicho periodo por cada una de las fuentes de energía renovable, es posible obtener los coeficientes de la función exponencial de la curva de aprendizaje y la tasa de experiencia

La curva de aprendizaje muestra el comportamiento de la generación de energía renovable en función de la experiencia acumulada, para las tecnologías que se encuentran en una categoría madura no es sencillo lograr importantes reducciones su tasa de aprendizaje.

La curva de aprendizaje se expresa regularmente en términos de porcentajes.

1. Un porcentaje bajo en la curva de aprendizaje significa que el tiempo en el desarrollo de capacidades energéticas por fuentes renovables descienden más rápidamente.
2. Un porcentaje más alto de la curva de aprendizaje implica que el tiempo en el desarrollo de capacidades energéticas por fuentes renovables descienden más lentamente.

B. *Estimación de la tasa de aprendizaje*

Para la estimación de la tasa de aprendizaje, partimos de la definición de curva de aprendizaje como la relación entre el tiempo de producción por unidad y el número de unidades de producción consecutivas.

Los supuestos con los cuales partiremos para determinar el comportamiento son los siguientes:

- El tiempo es menor a medida que se realizan más o ciclos
- La tasa de disminución del tiempo es cada vez menor.
- El modelo sigue una función previsible.

El cálculo se desarrolla a partir de la siguiente función exponencial:

$$t_n = kn^r \tag{1}$$

Donde:

$\boldsymbol{t_n}$: Tiempo de ejecución de un ciclo o una unidad

$\boldsymbol{k}$: Tiempo de la ejecución de la primera unidad

$\boldsymbol{n}$: Numero de ciclos o unidades producidas

$\boldsymbol{r}$: Exponente negativo que representa la pendiente

A partir de la función (1) es posible calcular la tasa de aprendizaje cuando se dobla la producción en el ciclo que quiera estimar y el porcentaje o la tasa de aprendizaje está dado por:

$$p = k\,(2n)^r / kn^r \quad ; \qquad p = 2^r \tag{2}$$

Por tanto:

$\boldsymbol{t_1 = k}$

$\boldsymbol{t_2 = kp}$

$\boldsymbol{t_4 = kp^2}$

$\boldsymbol{t_8 = kp^3}$

Transformando la función potencial lineal **(1)** en logaritmos:

$$\log t = \log k + r \log (n) \tag{3}$$

De manera inversa, a partir del porcentaje o tasa de aprendizaje **(2)** se puede obtener la pendiente,

$$r = \log p / \log (2) \tag{4}$$

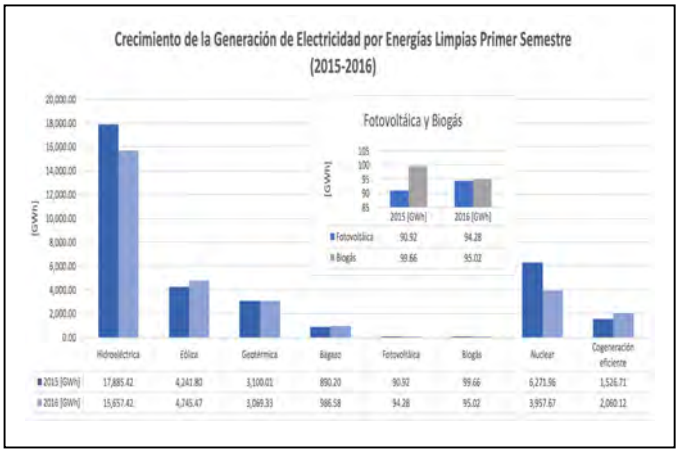
y la función t_n, será:

$$t_n = kn^{\log p / \log 2} \tag{5}$$

C. *Generacion de energia renovable en México*

Entre el primer semestre de 2015 y el primer semestre de 2016se analiza el comportamiento de la generación de energía eléctrica en México por fuentes renovables y se destaca la disminución en generación en la industria hidroeléctrica y nuclear, mientras que la energía eolica y fotovoltaica muestra un crecimiento paulatino, no así con la energía geotérmica que en términos generales su comportamiento es constante y no hay movimientos considerables en cuanto a generación de electricidad.

Fig. 1. Crecimiento de generación de electricidad, Energías limpias en México Fuente: Reporte Avance de las energías limpias 2015 y 2016. SENER (primer semestre, 2015-2016)



Se muestra a continuación en la tabla 3, la dependencia que existe en la generación de energía por fuentes fósiles, la cual aumentó en porcentaje de participación de 79.66% a 79.69% en 2016, de igual manera la participación de las energías renovables aumento 0.5 %, con lo cual las participaciones de otras energías limpias disminuyeron de 4.98 % a 4.9 %, lo que trajo en suma un decremento de 0.3 puntos porcentuales en la participación de energía limpia en México en el periodo de 2015 a 2016.

Tabla 3. Generación de Energía en México 2015-2016

Generación de Energía en México 2015 – 2016				
Tecnología	Porcentaje	Generación 2015 [GW h]	Porcentaje	Generación 2016[GW h]
Fósiles	79.66%	246,600.66	79.69%	254,495.55
Renovables	15.36%	47,548.81	15.41%	49,206.21
Otras Limpias	4.98%	15,403.32	4.90%	15,661.77
Limpias	20.34%	309,552.8	20.31%	254,495.6
TOTAL		309,552.79		319,363.53

D. Analisis de Datos

Con los datos obtenidos del reporte de avance de las energías limpias en México en 2015 y 2016, es posible observar el comportamiento de las principales fuentes de generación de energía eléctrica por fuentes renovables en México. Entre ellas:

- El Biogás
- El Bagazo de caña
- Energía Hidroeléctrica
- Energía Geotérmica
- Energía Fotovoltaica
- Energía Eólica

Una vez obtenidos los datos de generación eléctrica desde 2004 a 2015, se aplicará el modelo de las curvas de aprendizaje, el cual nos permite conocer la experiencia acumulada a lo largo del tiempo y con ello obtener una tasa de aprendizaje de cada tecnología.

El porcentaje que se obtenga correspondiente a la tasa de aprendizaje de cada tecnología nos permite conocer el poder de penetración en el mercado de generación eléctrica, y aunado al modelo se refleja si existen limitantes o barreras que han interrumpido el crecimiento y desarrollo de las tecnologías de producción eléctrica.

E. Curva de aprendizaje "Biogás en México"

Biogás en México tuvo un comportamiento constante en relación a la capacidad acumulada en los primeros 5 años, sin reflejar aumentos considerables en la capacidad instalada en México, debido a ello, la generación de energía eléctrica tuvo el mismo comportamiento, manteniéndose alrededor de 50 [GWh] hasta 2009, posteriormente en 2010 aumento la capacidad acumulada y no así la generación de energía, debido en cierta medida a que en ese año se tenían 721 biodigestores de los cuales 367 estaban en operación y 354 aún en construcción, a partir de este año el crecimiento en capacidad acumulada y de generación eléctrica ha sido ascendente.

A continuación, se presentan la gráfica de generación de energía eléctrica en donde se puede observar el comportamiento de la capacidad acumulada y el desarrollo de la generación de energía eléctrica

Fig. 2. Generación eléctrica y capacidad acumulada por biogás en México (2004- 2015). Fuente: Reporte Avance de las energías limpias 2015 y 2016. SENER.

Tabla 4. Coeficientes de la curva de aprendizaje del biogás en México 2004-2015

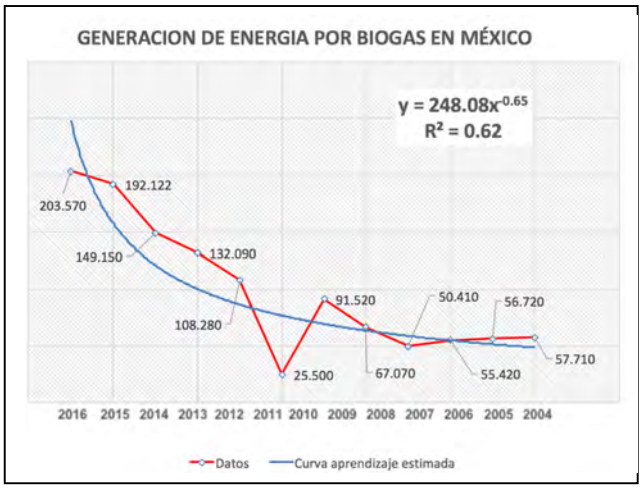
ESTIMACIÓN A TRAVÉS DE FUNCIÓN: LOG(t)=LOG(k)+rLOG(n)		
	r	log(k)
coeficientes:	-0.652	2.395
error estándar coef.:	0.160	0.126
R^2 - error estándar de log(t):	0.625	0.174
F - grados libertad:	16.635	10
	$k = 10^{\log(k)}$ =	248.078
Resultados	r =	-0.652
	$p = 2^r$ =	63.65%

Tabla 5. Generación de energía por biogás

DATOS - OBSERVACIONES	
AÑO	GENERACIÓN [GWh]
2015	203.570
2014	192.122
2013	149.150
2012	132.090
2011	108.280
2010	25.500
2009	91.520
2008	67.070
2007	50.410
2006	55.420
2005	56.720
2004	57.710

En la siguiente grafica se presenta la curva de aprendizaje superpuesta a la curva de generación de energía eléctrica y a partir del modelo es posible conocer la tasa de aprendizaje de las tecnologías de generación de electricidad en México.

Fig.3. Curva de aprendizaje y Generación de energía en México por medio de biogás, de 2004 a 2015

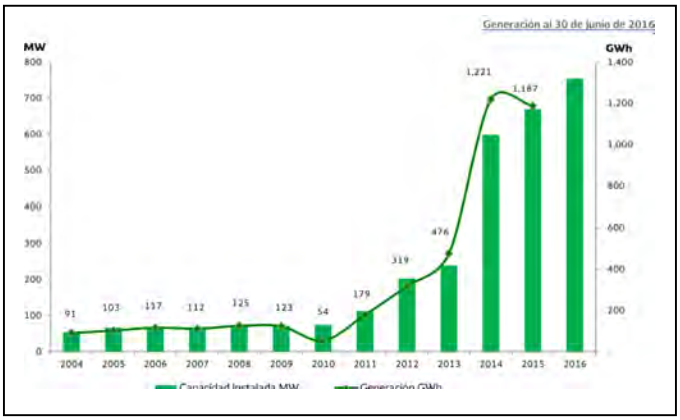


La tasa de aprendizaje correspondiente a la generacion de energía électrica producida por biogás en México en el periodo de 2014 a 2015 es 63.65 %.

F. Curva de aprendizaje Bagazo de Caña en México

El comportamiento de la capacidad instalada de la generación de electricidad por medio de bagazo de caña en México, no tuvo cambios significativos los primeros 6 años, sin embargo, es posible observar el incremento en capacidad instalada en 2014, lo que permitió generar 1,221 [GW h].

Fig. 4. Generación eléctrica y capacidad acumulada por bagazo de caña en México (2004- 2015). Fuente: Reporte Avance de las energías limpias 2015 y 2016. SENER



La estimación de la curva de aprendizaje para el Bagazo de caña la encontramos a partir de los coeficientes obtenidos al calcular la tasa de aprendizaje de acuerdo a los datos de generación de energía eléctrica por el bagazo de caña en México de 2004 a 2015

Tabla 6. Coeficientes de la curva de aprendizaje del bagazo de caña en México 2004-2015

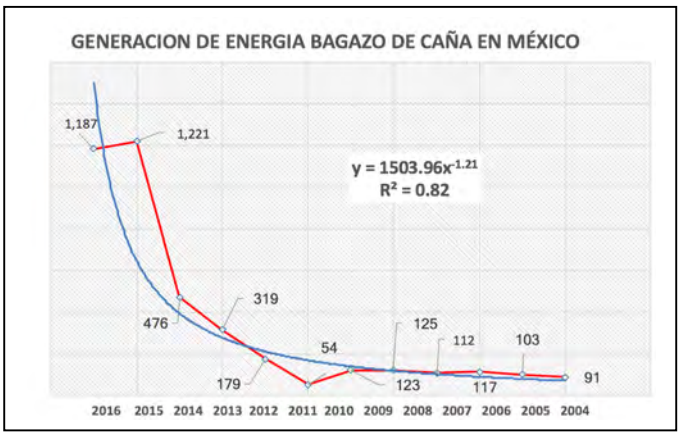
ESTIMACIÓN A TRAVÉS DE FUNCIÓN:	LOG(t)=LOG(k)+rLOG(n)	
	r	log(k)
coeficientes:	-1.212	3.17
error estándar coef.:	0.180	0.142
R^2 - error estándar de log(t):	0.819	0.196
F - grados libertad:	45.118	10
	$k = 10^{\log(k)}$ =	1503.957
Resultados	r =	-1.212
	$n = 2^r$ =	43.16%

Tabla 7. Generación de energía por bagazo de caña, de 2004 a 2015.

DATOS - OBSERVACIONES	
AÑO	GENERACIÓN [GWh]
2015	1,187
2014	1,221
2013	476
2012	319
2011	179
2010	54
2009	123
2008	125
2007	112
2006	117
2005	103
2004	91

Respecto a la generación de energía electrica por bagazo de Caña se observa en la siguiente grafica la curva de aprendizaje superpuesta a la curva de generación de energía eléctrica y a partir del modelo es posible conocer la tasa de aprendizaje del bagazo de caña y su comportamiento como una tecnología de generación renovable en México

Fig. 5. Curva de aprendizaje y Generación de energía en México por bagazo de caña, de 2004 a 2015.

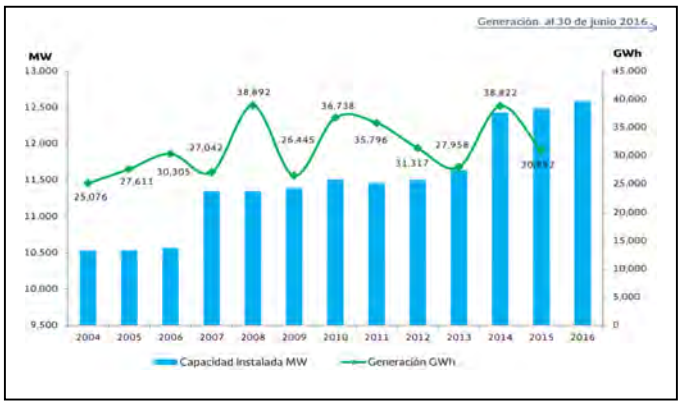


La tasa de aprendizaje correspondiente a la generacion de energía électrica producida por bagazo de caña en el periodo de 2004 a 2015 es 43.16 %.

G. Curva de aprendizaje "Energía Hidroeléctrica México"

Actualmente la energía hidroeléctrica encabeza la lista como la principal tecnología de generación de energía eléctrica con mayor participación en producción eléctrica por fuentes renovables, sin embargo, debido a que el incremento de la especialización tiene un punto de máxima productividad, es posible proponer que existe un nivel a partir del cual, el incremento de especialización o simplificación del trabajo en generación de energía eléctrica, da como resultado una disminución de la productividad o un estancamiento en el desarrollo tecnológico.

Fig. 6. Generación hidroeléctrica y capacidad acumulada (2004- 2015). Fuente: Reporte Avance de las energías limpias 2015 y 2016. SENER



En la gráfica es posible destacar las diferentes fluctuaciones que existen al respeto de la generación eléctrica, el cual no está relacionado directamente al cambio en la capacidad instalada, los cambios bruscos que se observan en la generación hidroeléctrica se atribuyen más a la vulnerabilidad que existe de la industria a los fenómenos naturales, lo que merman la generación de electricidad en determinados periodos.

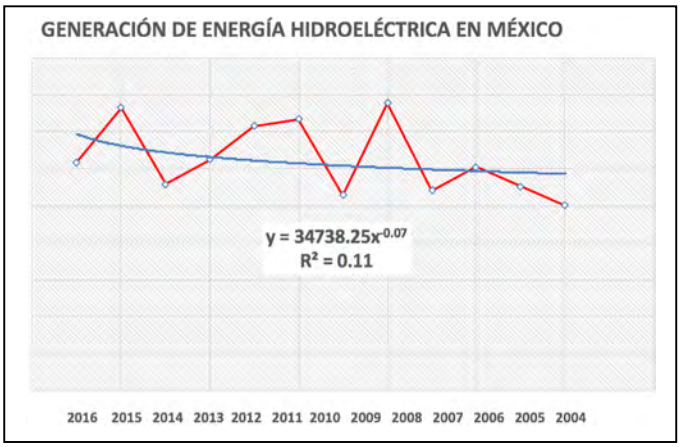
Tabla 8. Coeficientes de la curva de aprendizaje de la energía hidroeléctrica en México 2004-2015

ESTIMACIÓN A TRAVÉS DE FUNCIÓN:	LOG(t)=LOG(k)+rLOG(n)	
	r	log(k)
coeficientes:	-0.068	4.54
error estándar coef.:	0.061	0.048
R^2 - error estándar de log(t):	0.112	0.066
F - grados libertad:	1.259	10
	$k = 10^{\log(k)}$ =	34738.25
Resultados	r =	-0.068
	$\rho = 2^r$ =	95.40%

Tabla 9. Generación de energía hidroeléctrica en México, de 2004 a 2015

DATOS – OBSERVACIONES	
AÑO	GENERACIÓN[GWh]
2015	30,892
2014	38,288
2013	27,958
2012	31,317
2011	35,796
2010	36,738
2009	26,445
2008	38,892
2007	27,042
2006	30,305
2005	27,611
2004	25,076

Fig. 7. Curva de aprendizaje y Generación de energía hidroeléctrica en México, de 2004 a 2015



Al superponer la curva de aprendizaje a la curva de generación hidroeléctrica, no refleja una tendencia evidente, ya que existen periodos con mayor generación y periodos con menor producción energética, motivo por el cual el modelo se limita y la elevada tasa de aprendizaje, sugiere que la industria hidroeléctrica es una tecnología madura con menor capacidad de desarrollar habilidades y aprendizaje que permita evolucionar y aumentar la probabilidad para continuar siendo líder en su participación futura de generación energética renovable.

La tasa de aprendizaje correspondiente a la generacion de energía hidroeléctrica en el periodo de 2014 a 2015 es 95.4 %.

H. Curva de aprendizaje "Energía Geotérmica en México"

La energía geotérmica no ha mostrado en los 11 años de análisis un repunte significativo, se ha mantenido la generación eléctrica incluso en el periodo de 20011 a 2015 en el cual disminuyo la capacidad instalada en México, la generación no se vio afectada drásticamente.

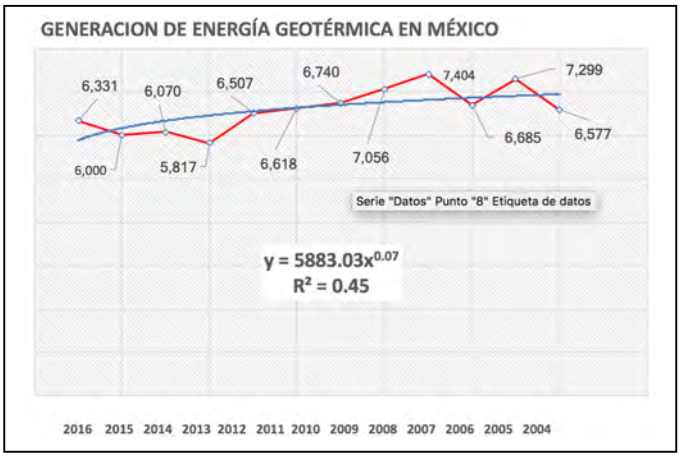
Fig. 8. Generación eléctrica geotérmica y capacidad acumulada en México (2004- 2015)

Tabla 10. Coeficientes de la curva de aprendizaje de la energía geotérmica en México 2004-2015

ESTIMACIÓN A TRAVÉS DE FUNCIÓN:	LOG(t)=LOG(k)+rLOG(n)	
	r	log(k)
coeficientes:	0.067	3.770
error estándar coef.:	0.023	0.018
R^2 - error estándar de log(t):	0.450	0.025
F - grados libertad:	8.183	10
	$k=10^{\log(k)}$ =	5883.029
Resultados	r =	0.067
	$p=2^r$ =	104.74%

La tendencia que muestra la curva de aprendizaje es ligeramente descendente; la evolución en relación a la generación energética por fuentes geotérmicas se ve mermada debido a los altos costos de implementación de proyectos geotérmicos, además de las desventajas que tiene la generación centralizada debido a las perdidas en transmisión, por lo que el desarrollo de tecnologías alrededor de esta industria es indispensable para permanecer competitiva en la generación de energía por fuentes renovables en México.

Fig. 9. Curva de aprendizaje y Generación de energía geotérmica en México, de 2004 a 2015



Al obtener los coeficientes correspondientes para calcular la curva de aprendizaje, se observa que la generación energética por medio de fuentes geotérmicas, tiene el más alto porcentaje en la tasa de aprendizaje de todas las tecnologías, debido a que no cumple con los supuestos del modelo, que se refiere al aumento de generación a medida que pasa cada periodo, inclusive, la generación energética producida en 2015 es menor a la generación energética que se obtuvo en el primer periodo de análisis correspondiente a 2004. La tasa de aprendizaje correspondiente a la generacion de energía geotérmica en el periodo de 2014 a 2015 es 104.4 %.

Tabla 11. Generación de energía geotérmica en México 2004-2015

DATOS - OBSERVACIONES	
AÑO	GENERACIÓN [GWh]
2015	6,331
2014	6,000
2013	6,070
2012	5,817
2011	6,507
2010	6,618
2009	6,740
2008	7,056
2007	7,404
2006	6,685
2005	7,299
2004	6,577

I. Curva de aprendizaje "Energía Fotovoltaica México"

La generación fotovoltaica a finales del 2004 estaba limitada a únicamente 8 [GWh], y el comportamiento en los siguientes tres años fue constante generando 19.5 [GWh] respectivamente.

Las predicciones alrededor de la tecnología fotovoltaica muestra que es probable que el módulo solar fotovoltaico seguirá disminuyendo en el costo de la tasa de aproximadamente el 10%. (J. Doyne Farmer and Francois Lafond, 2015). Los resultados de la gráfica muestra una evolución en relación a la capacidad acumulada que amplía el potencial para penetrar de manera competitiva en la matriz energética de generación eléctrica por fuentes fotovoltaicas en México.

Fig. 10. Generación eléctrica fotovoltaica y capacidad acumulada en México (2004- 2015). Fuente: Reporte Avance de las energías limpias 2015 y 2016. SENER

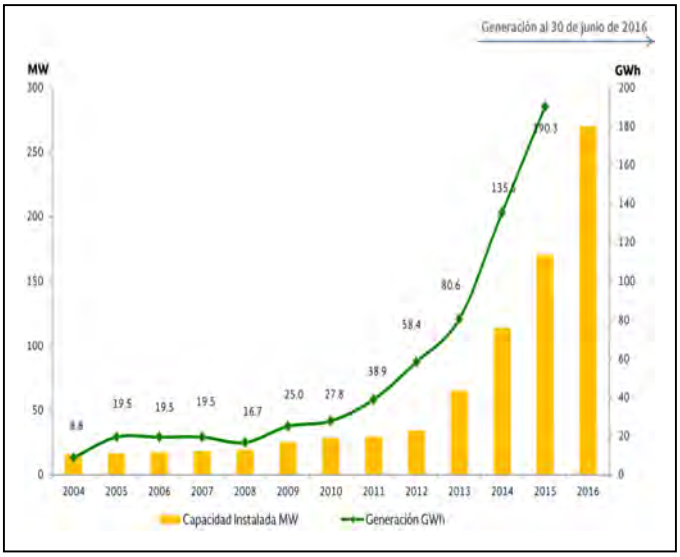


Tabla 12. Coeficientes de la curva de aprendizaje de la energía fotovoltaica en México 2004-2015

ESTIMACIÓN A TRAVÉS DE FUNCIÓN: LOG(t)=LOG(k)+rLOG(n)		
	r	log(k)
coeficientes:	-1.182	2.402
error estándar coef.:	0.092	0.072
R^2 - error estándar de log(t):	0.943	0.100
F - grados libertad:	166.483	10
	$k = 10^{\log(k)}$ =	252.102
Resultados	r =	-1.182
	$p = 2^r$ =	44.09%

En la gráfica que se muestra a continuación es posible observar el comportamiento de la curva de aprendizaje con relación a la generación energética por fuentes fotovoltaicas, donde se destaca el valor de 0.94 como error estándar de logaritmo de (t), lo que refleja que el valor R^2, se apega significativamente al modelo y la tendencia a continuar acumulando experiencia.

Fig. 11. Curva de aprendizaje y Generación de energía fotovoltaica en México, de 2004 a 2015

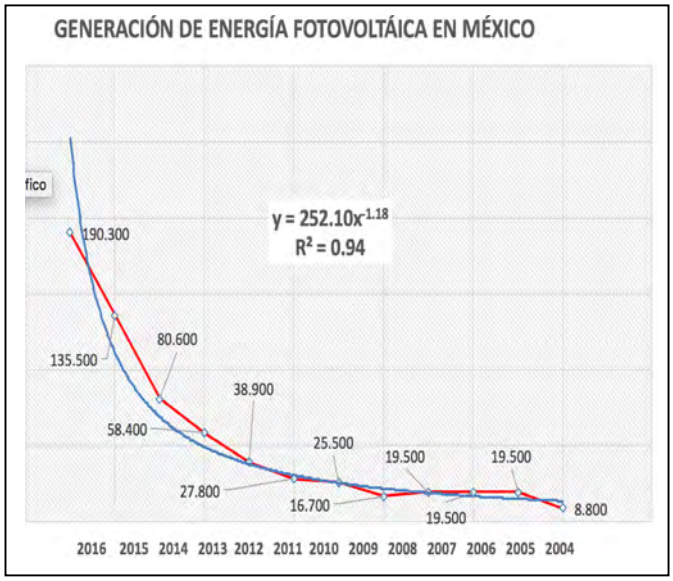


Tabla 13. Generación de energía fotovoltaica.

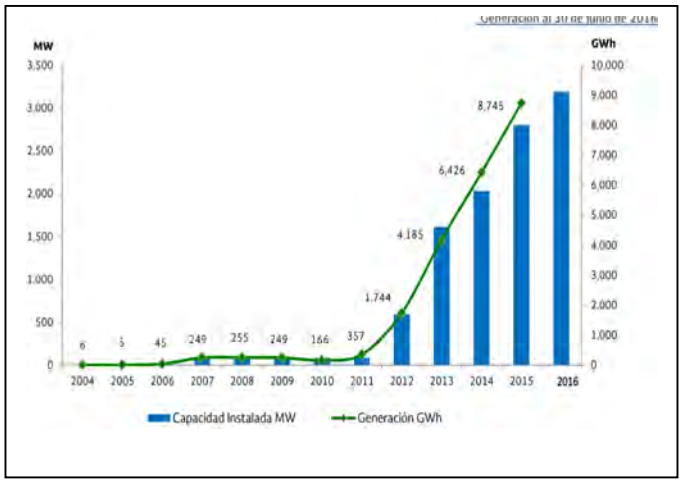
DATOS - OBSERVACIONES	
AÑO	GENERACIÓN [GWh]
2015	190.30
2014	135.50
2013	80.60
2012	58.40
2011	38.90
2010	27.80
2009	25.50
2008	16.70
2007	19.50
2006	19.50
2005	19.50
2004	8.80

La tasa de aprendizaje correspondiente a la generacion de energía fotovoltaica en México, de 2004 a 2015 es 44.09%.

J. " Curva de aprendizaje "Energía Eólica en México"

La energía Eolica muestra el mejor comportamiento relacionado a la generación de energía eléctrica por medio del viento, ya que a partir de 2011 el aumento en la capacidad instalada y con ello la generación ha aumentado considerablemente pasando de 6[GWh] generados en 2004 a 8,745[GWh] en 2015.

Fig. 12. Generación de energía en México por medio energía eolica, de 2004 a 2015 Fuente: Reporte Avance de las energías limpias 2015 y 2016. SENER



La tasa de aprendizaje del 13.9 % nos indica que el desarrollo tecnológico en el sector eólico tiene un escenario favorable para su implementación en México, y la capacidad acumulada a finales de 2017 alcanzo los 3,500 [MW] instalados, lo que refleja la tendencia a competir de manera importante y disminuir la brecha que existe entre energía hidráulica con 17 % y la eolica con 5 % en la cantidad de capacidad instalada para generación de energía por fuentes renovables en México.

Tabla 14. Coeficientes de la curva de aprendizaje de la energía eolica en México 2004-2015

ESTIMACIÓN A TRAVÉS DE FUNCIÓN: LOG(t)=LOG(k)+rLOG(n)		
	r	log(k)
coeficientes:	-2.912	4.582
error estándar coef.:	0.466	0.368
R^2 - error estándar de log(t):	0.796	0.508
F - grados libertad:	38.968	10
	$k = 10^{\log(k)}$ =	38236.631
Resultados	r =	-2.912
	n= 20 =	13.29%

El modelo aplicado a los datos de generación eléctrica por fuentes eólicas en México sigue adecuadamente los supuestos de la curva de aprendizaje ya que a medida que se repite un periodo igual de tiempo la generación de electricidad por medio de energía eolica aumenta, lo que sugiere que el aprendizaje en la industria se va acumulando y aumenta la capacidad de penetración en el mercado al tener mayor participación en la matriz energética a consecuencia del desarrollo de la industria eolica.

Fig. 13. Curva de aprendizaje y Generación de energía eolica en México, de 2004 a 2015

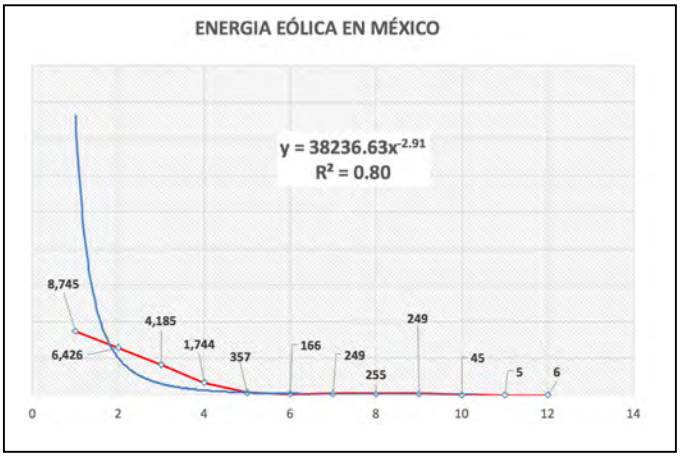


Tabla 15. Generación de energía eólica

DATOS - OBSERVACIONES	
AÑO	GENERACIÓN [GWh
2015	8,745
2014	6,426
2013	4,185
2012	1,744
2011	357
2010	166
2009	249
2008	255
2007	249
2006	45
2005	5
2004	6

La tasa de aprendizaje correspondiente a la generacion de eólica en el periodo de 2014 a 2015 es 13.29%.

IV. Consideraciones Finales

A continuación, se muestra un resumen de las tasas de aprendizaje calculadas en esta investigación en donde es posible determinar la tecnología que muestra el mejor comportamiento en relación a la experiencia acumulada que le permite producir más energía eléctrica cada vez que el periodo se repite.

Fig. 14. Resumen de resultados de tasas de aprendizaje de tecnologías de generación energética por fuentes renovables 2004-2015

RESUMEN DE RESULTADOS	
TECNOLOGÍAS PARA GENERACION DE ENERGIA POR FUENTES RENOVABLES	TASA DE APRENDIZAJE POR TECNOLOGÍA [%]
BIOGAS	63.65
BAGAZO DE CAÑA	43.16
GEOTERMICA	104.74
HIDROELECTRICA	95.4
FOTOVOLTAICA	44.09
EOLICA	13.29

Una de las limitantes que puede ser reflejada en el modelo, son las externalidades que surgen en el contexto que impiden o potencializan el desarrollo tecnológico; Friedrich von Hayek y Milton Friedman, se refieren a las externalidades como efectos secundarios, dichos efectos son distorsiones en el mercado que limitan la asignación eficiente de recursos ; sin embargo, el modelo puede captar, los efectos de la experiencia los cuales son consecuencia de, las habilidades, la creatividad, la innovación, la implementación de nuevos procedimientos y métodos etc.

La curva del aprendizaje es parte de los efectos de la experiencia, los factores causales del incremento de la productividad son:

- La especialización del trabajo,
- Los inventos y mejoras en los equipos y procesos,
- La utilización de nuevos materiales,
- El proceso de estandarización de insumos
- El rediseño de los productos.

Las tasas de aprendizaje con un porcentaje competitivo son el bagazo de caña, la energía fotovoltaica y la energía eolica, lo que pe permite predecir una difusión tecnológica y crecimiento económico más acelerado en dichas tecnologías.

Encontramos que la tasa de aprendizaje es lenta en sectores de energía geotérmica e hidroeléctrica por distintas razones, principalmente es reflejo del comportamiento oscilante en generación eléctrica, además de los altos costos que implica el desarrollo de nueva capacidad instalada de dichas tecnologías para aumentar su participación en la generación energética

La tasa de aprendizaje más acelerada ha sido en el sector eólico principalmente por la evolución tecnológica y la disminución de costos en la implementación de proyectos de generación eléctrica y con ello, ha asegurado un adecuado retorno de inversión para el sector empresarial.

Los resultados obtenidos a partir del análisis de los índices energéticos, demuestran el amplio potencial de las energías renovable y comportamiento de la generación de energía eléctrica en el mundo y en México, principalmente en la energía eólica y solar por su constante crecimiento y aumento en la participación de generación de energía eléctrica, ofreciendo la alternativa más idónea en la generación de energía eléctrica.

La metodología empleada a partir de las curvas de aprendizaje, es adecuada ya que se aplica un modelo determinístico que revela el impacto que surge a partir de la experiencia acumulada con el paso del tiempo, a consecuencia del aprendizaje, surge el progreso tecnológico y avances científicos como función del tiempo, además el análisis bibliográfico indica que en hay pocas investigaciones referentes a curvas de aprendizaje en México y es un modelo que ha sido útil a lo largo de la historia e la toma de decisiones y ha permitido elaborar propuestas que se han realizado recientemente a partir de investigaciones predictivas con curvas de aprendizaje en materia de energía en el resto del mundo.

En esta investigación fue posible reconocer las tecnologías maduras para la generación de energía eléctrica en México y las limitantes que existe en la implementación de proyectos de energía hidráulica y geotérmica principalmente, como son los altos costos y la desventaja de la centralización de la fuente de energía, teniendo altas perdidas en transporte energético y con ello se reduce su eficiencia.

A partir del análisis de los resultados obtenidos es posible ubicar a las tecnologías de generación de energía eléctrica, con mayor penetración en el mercado en México en el periodo de 2004 a 2015, obteniendo el mejor desempeño la energía eolica con una tasa del 13,3 % es considerado el candidato más fuerte para satisfacer la demanda de electricidad nuestro país. Por ello se recomienda un nuevo esquema en el cual se logre democratizar la energía eléctrica y el consumidor puede contribuir con las metas de reducción de emisiones nacionales y generar su propio negocio.

Para cubrir la demanda de bienes y servicios energéticos por fuentes de energía renovable se revela un importante desafío en el acondicionamiento de la infraestructura para una adecuada implementación de los proyectos, por ello es necesario desarrollar nuevo conocimiento en áreas energéticas principalmente en investigación en generación eléctrica por fuentes renovables, cobertura eléctrica, en el almacenamiento de energía a gran escala, reducir la baja eficiencia que ocasiona las fuentes de energía renovable intermitentes como la eólica y la solar y muy importante fomentar desarrollo regional, atendiendo una adecuada organización de parques industriales, clúster, y polos de desarrollo y un nuevo modelo de generación eléctrica donde eliminar el paradigma de las fuentes centralizadas de producción para cambiar el régimen de máxima potencia a un régimen de máximo consumo, con una red inteligente de plantas de generación distribuida.

Cambiando sistemas contaminantes por sistemas limpios a través de redes de distribución inteligentes, integrando tecnologías informáticas en la red y ajustando los picos de demanda ya que la electricidad no se almacena fácil y rápidamente a gran escala por ello utilizar tecnologías de redes inteligentes ajustaran el suministro en tiempo real y una intercomunicación que evitara el desperdicio de energía.

Para aumentar la participación de la energía renovable en la matriz energética, la investigación sugiere reducir subsidios a hidrocarburos y a la energía nuclear ya que, con ello se podría aumentar los incentivos para el uso de recursos renovables, y así promover la implementación de proyectos amigables con el medio ambiente, debido a que su desarrollo no solo es un problema económico, tecnológico o social, principalmente es un problema de financiamiento para el desarrollo inicial.

REFERENCIAS

J. Tilindisa, V. Kleiza (2017). Learning curve parameter estimation beyond traditional statistics.

Elsevier / Science Direct. 768 – 783.

FarmerJ. Doyne y Francois Lafond (2016). How predictable is technological progress? Research Policy, Elsevier, Science Direct, 647-665

Lin Boqiang, Él Jiaxin (2016). Curvas para aprovechar la energía de la biomasa de aprendizaje: ¿Qué podría explicar la reducción de su costo durante la expansión de China?, Elsevier, Energy Policy. Vol. 99,280-288.

Björn Nykvis y Måns Nilssont (2015). La rápida caída de los costos de los paquetes de baterías para vehículos eléctricos. Nature, Climate Change, 329- 332.

Departamento de Ingeniería y Política Pública Universidad Carnegie (2015). Curvas de aprendizaje, tecnologías de suministro de electricidad. Elsevier / Energy Policy. 198-218

Levente Malyusza, Attila Pema (2014). Predicting future performance by learning curves. Elsevier, Energy Policy, Science Direct ,368-376.

Jamasb Tooraj (2009). Cambio técnico teoría y curvas de aprendizaje: modelos de progreso en tecnologías Generación Eléctrica, IAEE, The Energy Journal, Vol. 28, No. 3, 51 – 70.

Kramer G.J y Martin Haigh (2009). No quick switch to low-carbon energy. Nature. Macmillan publishers. Vol. 462, 568-569

E. Martinez, F. Sanz, S. Pellegrini, E. Jiménez, J. Blanco (2008). Life cycle assessment of a multimegawatt wind turbine. Elsevier / Science Direct.

Alan Mc Donald (2001). Tasa de aprendizaje de tecnologías de energía. Energy Policy, 255-261. **Marchetti, (**1980). La sociedad como un sistema de aprendizaje: el descubrimiento, la invención y la innovación ciclos. Scopus

C. Marchetti (1977**.).** Modelo de sustitución de energía primaria. En la interacción entre la energía y la sociedad. Prevision tecnológica y Cambio Social.

E. Garza Toledo. J. Melgoza. L. de la Garzal (1994). Historia de la industria Eléctrica en México, UAM.1994.

Ernst Berndt (1991). The practice of econometrics: Classic and contemporary. Massachusetts of Technology the National Bureau of Economics Research, 60- 100.

José Antonio Guillén Marco (1990). Cogeneración y Gas Natural. Sistemas de Cogeneración. Ena-gas.

Juan Carlos Campos

L. Corona (2010). Innovación ante la sociedad del conocimiento. Disciplinas y enfoques, Universidad Nacional Autónoma de México, Plaza y Valdés, Editores: pp.215-234

L. Corona. M. C del Valle. J. Jasso. G. Sánchez Daza (2005). Innovación en la sociedad del conocimiento. Evolución y Perspectivas para México. 9-40. Consultado 1 de diciembre en:

https://www.researchgate.net/publication/305995522_Enfoques_y_caracteristicas_de_la_sociedad_del_conocimiento_Evolucion_y_perspectivas_para_Mexico

J. Jasso. (2005). La dimensión evolutiva de la innovación: Un rumbo necesario de la política científica, tecnológica y de innovación. Economía y Sociedad. Vol. X. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. 99-119, Consultado diciembre 2017 en.

https://www.researchgate.net/publication/239554927_La_Dimension_Evolutiva_de_la_Innovacion_un_rumbo_necesario_de_la_politica_cientifica_tecnologica_y_de_innovacion

J. Jasso. R. Ortega (2007), Acumulación de capacidades tecnológicas locales en un grupo industrial siderúrgico en México, Research Gate. Núm. 223. 69 – 89, en:

https://www.researchgate.net/publication/26494090_Acumulacion_de_capacidades_tecnologicas_locales_en_un_grupo_industrial_siderurgico_en_Mexico

J. Jasso. A. Torres. (2017). Capacidades Científico y tecnológicas en China y México. El Nuevo Rol de las universidades. Research Gate consultado 1 de diciembre en:

https://www.researchgate.net/publication/321035469_Capacidades_cientificas_y_tecnologicas_en_China_y_Mexico_El_nuevo_rol_de_las_universidades

J. Jasso. (1999). La madurez tecnológica en la industria petroquímica mundial. Research Gate. Revista de la CEPAL.119-137 consultado 1 de diciembre en:

https://www.researchgate.net/publication/242720256_Technological_maturity_in_the_worl d_petrochemical_industry

F. Ruiz. (2016), El nuevo modelo energético y su implementación. PEMEX. Consultado 1 de diciembre en

http://www.apfpasa.ch/eventos/2016-Asamblea-Cancun/pdf/programa/conferencias/lunes/Conferencia-Ruiz-2016-04-29-sp-original.pdf

REN 21. Red mundial de políticas de energía renovable (2017), Consultado 1 de diciembre de 2017, http://www.ren21.net/

AMDEE, Asociación Mexicana de Energía Eólica (2016). Panorama General de la Energía Eólica en México. México, D. F. Consultado el 1 de diciembre de 2017, en: http://www.amdee.org/

CFE, Comisión Federal de Electricidad (2012a). Conoce CFE, Energía Renovable, Energía Eólica. México, D. F. Consultado el 9 de noviembre de 2011, en:

http://www.cfe.gob.mx/ConoceCFE/Desarrollo_Sustentable/energiarenovable/Paginas/Ene rgiaeolic a.aspx

CRE (2010). Comisión Reguladora de Energía. Contrato de Interconexión para Centrales de Generación de Energía Eléctrica con Energía Renovable o Cogeneración Eficiente. México, D.F. Consultado el 1 dic de noviembre de 2016, en:

http://www.cre.gob.mx/documento/1328.pdf

CRE (2013). Tabla de permisos de generación e importación de energía eléctrica administrados al 31 de marzo de 2013. Consultado el 1 de noviembre de 2017, en:

www.cre.gob.mx/documento/1565.xls

CRE (2014). El papel de la CRE en el desarrollo de las energías renovables. Consultado el 3 de enero de 2014, en

http://www.cre.gob.mx/documento/1913.pdf

Gobierno de la República (2013). Plan Nacional de Desarrollo 2013-2018. México. D. F. Consultado el 15 de febrero de 2014, en: http://pnd.gob.mx/

GWEC (2015). Global Wind Energy Council, Global Wind 2016. Report. Consultado el 1 de diciembre de 2017, en:

http://www.gwec.net/wp-content/uploads/vip/GWEC-Global-Wind-2015-Report_April-

2016_22_04.pdf

IEA (2017). International Energy Agency Consultado el 1 de diciembre de 2017, en: http://www.iea.org/publications/

PEMEX, Petróleos Mexicanos (2016). Anuario Estadístico 2016. México, D.F. Consultado el 1 de diciembre de 2017, en:

http://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Anuario%20Estadistico%20Archivos/anuario-

estadistico-2016.pdf

CONADESUCA (2015), Comité Nacional para el Desarrollo Sustentable de la Caña de Azúcar**.** Informe Estadístico del Sector Agroindustrial de la Caña de Azúcar, ZAFRAS.

https://www.gob.mx/conadesuca/

SEGOB (2013). Metodología para valorar externalidades asociadas con la generación de electricidad en México. México, D. F. Consultado el 15 de junio de 2013, en:

http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5282384&fecha=14/12/2012

SEGOB (2013) . Ley de transición energética, Consultada 1 de diciembre de 2017 en: http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/LTE.pdf

FIRCO (2011). Fideicomiso de Riesgo Compartido Consultada 1 de diciembre de 2017. Recuperado de:

http://www.rembio.org.mx/2011/Documentos/Publicaciones/C2/diagnostico-nacional-de-biodigestores.pdf

CONAGUA (2011). Comisión Nacional del Agua. Inventario Nacional de Plantas de Tratamiento de Aguas. Consultado 1 de diciembre de 2017, Descargado de :

http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/Inventario%20nacional%20de%20plant as%20municipales%202009.pdf

Reporte de Avances de Energías Limpias en la Matriz Energética (2016). Capacidad instalada y generación de electricidad, en el año 2016 en México, y su evolución entre 2004-2016, en

https://www.gob.mx/sener/documentos/informe-sobre-la-participacion-de-las-energias-

renovables-en-la-generacion-de-electricidad-en-mexico-al-30-de-junio

Curva de aprendizaje en Excel (2012). Modelos y aplicaciones Excel para la economía y la gestión de empresas. Consultada 1 de diciembre de 2017

https://www.uptodown.com/windows/buscar/curva-de-aprendizaje-en-excel

Sandoval E.R (2016). La industria fotovoltaica en México Photovoltaic Industry in México Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN. Consultado el 1 de diciembre de 2017 en:

http://www.cuautitlan.unam.mx/rudics/ejemplares/0102/pdf/art06.pdf

Caracterización del potencial energético solar en el Centro Mexicano para la Producción más Limpia

Fernando Mejía Torres
Centro Mexicano para la Producción más Limpia
Instituto Politécnico Nacional
Ciudad de México, México
fmejiatorres@yahoo.com.mx

Rocío Sánchez Pérez
Centro Mexicano para la Producción más Limpia
Instituto Politécnico Nacional
Ciudad de México, México
rsanper_2472@yahoo.com.mx

***Resumen*— Con intención de generar un modelo de diseño y adecuación del inmueble perteneciente al Centro Mexicano para la Producción más Limpia (CMPL), se busca caracterizar el potencial energético que permita definir y evaluar alternativas orientadas a disminuir y optimizar los consumos de energía y que puedan derivar en los principios de autosuficiencia y construcción regenerativa.**

El desarrollo de este trabajo permite generar una propuesta de diseño que busca satisfacer las necesidades sociales, económicas y ambientales propias del marco de la sustentabilidad, con el fin de evaluar la viabilidad de la misma a partir de la generación de criterios propios que sean afines con los lineamientos con que opera el Instituto Politécnico Nacional.

Keywords—Sustentabilidad; Edificaciónes; Certificación; Estándar; Potencial Energético.

I. Introducción

El desarrollo de las edificaciones sustentables, en el caso particular de nuestro país, ha estado fuertemente ligado con el problema de generación y adecuación de vivienda.

En México, durante el período comprendido entre los años 2007 y2012, se incrementó la vivienda a más del 85% [1]. Este dato es particularmente interesante si consideramos que, en nuestro país las edificaciones son responsables del 40% del consumo básico de energía, del 20% de las emisiones de bióxido de carbono, del 20 a 25% de desechos sólidos y del 5 a 12% del consumo de agua [2].

Al mismo tiempo, las edificaciones son responsables del 17% del consumo total de energía y del 25% del consumo total de electricidad, además de que se estima que la gente pasa cerca del 85% de su tiempo al interior de los edificios [2].

De acuerdo con el Inventario Nacional de Emisiones [3], México emitió 683 millones de toneladas de bióxido de carbono equivalente (MtCO2e) de gases efecto invernadero durante el año 2015.

Las aportaciones que las edificaciones de tipo residencial están sumando corresponden al 3.3% (22.54 millones de toneladas) del total de las emisiones equivalentes inventariadas.

En este punto resulta importante contrastar con los datos ofrecidos por la U. S. Energy Information Administration [4], la cual reporta que el ambiente construido, incluyendo los edificios y sistemas de transporte que lo integran, es responsable de más de dos tercios de todas las emisiones de gases de efecto invernadero.

De acuerdo con lo indicado por Levin, incluso en edificios de oficinas construidos según códigos de energía modernos (ASHRAE 90.1-2010), las personas que viajan hacia y desde el edificio consumen más del doble de energía que el propio edificio [5].

En el caso de nuestro país, la caracterización del uso de la energía en las edificaciones está en función del clima (cálido o templado) el mayor porcentaje para el caso de climas cálidos corresponde al 44%, asociado al uso de calefacción y aire acondicionado; mientras que, para las regiones con clima templado, el mayor porcentaje de uso corresponde al 40% y es utilizado en la iluminación, Fig. 1[6].

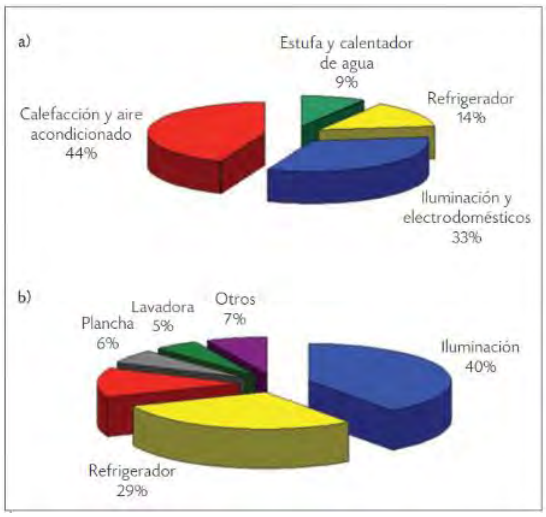


Figura 1. Distribución del consumo energético doméstico por tipo de clima. a) Porcentaje en clima cálido (electricidad + gas) por aparatos y b) Porcentaje en clima templado (electricidad + gas) por aparatos [6].

Los centros de educación superior son responsables de formar a los futuros líderes, por lo que deben proporcionar una comprensión profunda de los problemas ambientales y el desarrollo sostenible, tanto a nivel de marco teórico como en prácticas de gestión. Una de las estrategias que se ha popularizado es la implementación de indicadores que permitan identificar el comportamiento y las variables críticas de los centros de educación [7].

Los indicadores de sustentabilidad para centros de educación superior son 26 indicadores entre los que destacan: Sustainable Development Goals, World Bank development Indicators [8], el índice de sustentabilidad y el UI Green Metric Indicator, este último utilizado por Universitas de Indonesia en el año 2010 para implementar una clasificación de universidades en términos de sustentabilidad [9].

Siendo que el UI Green Metric Indicator es una de las herramientas de evaluación de la sostenibilidad para universidades, esta herramienta podría penalizar en términos de sustentabilidad lo difuso de un campus, por lo que un enfoque de estudio en función de la morfología de los campus, conduce a definir el índice de Morfología Urbana que clasifica los campus en categorías comparables (campos compactos vs. campos difusos) [10].

Aunque los métodos para conseguir la sustentabilidad en los campus universitarios ya han sido ampliamente estudiados [11], para el caso de México no se cuenta con programas claramente definidos en cuanto a las metodologías e implementación para buscar la sustentabilidad de los centros. Lejos de ello, la atención a esta necesidad ha sido capitalizada por las certificadoras que en el mercado internacional posicionan sus servicios como evaluadores de sustentabilidad en edificios, buscando ahora la especificidad de los mismos al ofrecer al mercado productos enfocados en la atención de necesidades de universidades y centros de investigación.

II. Metodología

La estrategia y los supuestos que se utilizarán, se fundamentan en la idea global de sustentabilidad, que aplicada de forma y en regiones concretas ha derivado en la generación de múltiples estándares y metodologías que pretenden dar respuesta a los problemas bajo el enfoque del desarrollo sustentable.

Se realizó una revisión de los principales estándares que a nivel mundial se están utilizando para reconocer cuáles pudieran implementarse en función de las características y el contexto particular, proponiendo así la utilización de tres referencias: la norma mexicana NMX-AA-164-SCFI-2013 Edificación sustentable- criterios y requerimientos ambientales mínimos; el estándar americano EDGE, Excellence in Design for Greater Efficiencies; y la normativa china Estándar de Evaluación para Edificios verdes, ESGB 2014.

A. *NMX-AA-164-SCFI-2013 Edificación sustentable - criterios y requerimientos ambientales mínimos*

Es una norma de carácter voluntario, en la cual se señalan los criterios y requerimientos mínimos que debe cumplir una edificación sustentable y su exterior, con el propósito de contribuir a la mitigación del impacto ambiental y el aprovechamiento sustentable de los recursos naturales, pero sin dejar de lado los aspectos socioeconómicos que también influyen en ella.

Esta norma abarca desde el diseño y la construcción, hasta la operación y el mantenimiento del edificio, puede ser aplicable tanto a edificaciones nuevas como ya existentes (remodelaciones) y también contempla conjuntos urbanos igual que un solo edificio. La norma toma como referencia las normas vigentes para energía y agua.

B. *Estándar de Evaluación para Edificios Verdes, ESGB 2014*

El estándar de evaluación para la construcción ecológica (ESGB) es una de las principales herramientas técnicas para la realización y evaluación de edificios verdes en China. En el año 2003, el gobierno chino dio a conocer el Sistema de Evaluación de Edificios Olímpicos Verdes (GOBAS), marcando así el inicio de la evaluación de edificios verdes en China. Luego, en 2006, el Ministerio de Vivienda y Desarrollo Urbano-Rural, MOHURD, emitió un esquema de evaluación ambiental voluntario denominado Estándar de Evaluación para Edificios verdes (abreviado como ESGB 2006). Actualmente la versión utilizada de este estándar se conoce como ESGB 2014.

Este estándar considera el análisis y evaluación de siete indicadores: Conservación del medio ambiente terrestre y exterior, Conservación y aprovechamiento energético, Ahorro de agua y recursos hídricos, Utilización, ahorro de material y utilización de recursos materiales, Calidad ambiental interior, gestión de la operación y gestión de la construcción. Todos ellos suman 100 puntos.

El sistema nacional chino opera en dos etapas, en la primera se otorga una etiqueta de certificación de diseño, y en una segunda etapa, durante la operación y funcionamiento del edificio, se puede otorgar la etiqueta de certificación de operaciones.

C. *EDGE, Excellence in Design for Great Efficiencies*

EDGE, Excellence in Design for Greater Efficiencies, es un sistema de certificación de construcción sostenible enfocado en hacer edificios más eficientes en más de 140 países. Fue creado por la Corporación Financiera Internacional, un organismo que integra el Grupo del Banco Mundial. La administración de la certificación EDGE en más de 120 países en el mundo está a cargo del Green Business Certification Inc. (GBCI).

EDGE se compone de una aplicación de software basado en la web, un estándar universal y un sistema de certificación. La aplicación de software EDGE es gratuita y tiene la capacidad de predecir ahorros en energía, agua y recursos en los materiales de construcción comparados a un caso modelo local, además de estimar los ahorros en servicios, costo de capital y período de retorno de la inversión.

El estándar EDGE considera una reducción mínima del 20% en el uso de energía y agua, al igual que en los recursos utilizados en los materiales de construcción, comparados con un edificio estándar como punto de referencia.

Lo que se pretende es realizar una evaluación de las variables agua y energía del CMPL bajo las directrices y criterios propios de cada uno de los tres estándares seleccionados, que además de permitir una comparación entre los mismos, pueda servir para la generación de una propuesta de solución integral que resulte viable para la Institución.

A partir de recolectar información en campo a través de un levantamiento y una implementación de encuestas y cuestionarios técnicos, se obtiene la información necesaria para la evaluación de las variables de interés del inmueble, así como para generar un modelo de solución que incorpore elementos físicos o adecuaciones en diseños que se justifiquen a partir del cálculo y determinación de consumos y ahorros proyectados.

Finalmente, se busca identificar los elementos clave de cada una de las metodologías que permitan la integración de éstas en un documento que condense la información y los resultados obtenidos para sugerir lineamientos de construcción y/o adecuación para inmuebles del IPN.

III. Resultados y conclusiónes

De acuerdo con el grado de avance de este proyecto de investigación, aún no se tienen elementos suficientes para desarrollar conclusiones, sin embargo, se cuenta con varios resultados y observaciones que a continuación se indican:

Como resultado de la ejecución de las cuatro primeras actividades indicadas en la sección anterior, se elaboró con una tabla comparativa que concentra la información de las certificadoras que fueron evaluadas para identificar su aplicación y viabilidad en este trabajo.

Luego del estudio y reconocimiento de los criterios particulares, se definió un cuestionario técnico que permitió tener claridad sobre los datos a recopilar para la definición de la línea base.

Se procedió a la etapa de levantamiento y a la fecha se trabaja en la determinación de los consumos requeridos para identificar el grado actual de sustentabilidad.

Se han identificado las estaciones meteorológicas que circundan al inmueble del CMPL, y en función de los promedios de precipitación correspondientes de los últimos 50 año, se ha determinado el potencial hídrico local y su capacidad para abatir la demanda actual de agua.

Como resultado del ejercicio anterior, se desarrolló una herramienta de cálculo y especificación para determinar el potencial hídrico local y su capacidad de abatimiento o disminución de las demandas actuales, además de servir como recurso para el cálculo, dimensionamiento y especificación de separadores de primeras aguas y tanques de almacenamiento.

Durante la ejecución de las actividades, se ha trabajado con normativa nacional (NMX-AA-164-SCFI-2013), información técnica de proveedores, así como recomendaciones de la Organización de las Naciones Unidas (ONU) además de metodologías específicas como la del Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria. Al respecto, se han identificado puntos comunes y ambigüedades que se considera resolver en el concentrado de recomendaciones técnicas y lineamientos propuestos para su implementación como programa institucional.

Con respecto a las tecnologías y alternativas comerciales, se realizó un estudio de proveedores identificado carencias en cuanto a la oferta de insumos y de generadores de soluciones, sin embargo, se tiene la intención de dimensionar económicamente las alternativas de solución propuestas, por lo que se ha empezado la vinculación y colaboración con tecnólogos especializados.

Para atender las necesidades particulares de suministro de agua en el área de laboratorios, se han especificado y diseñado filtros separadores de primeras aguas con entradas de 2” y 3” pulgadas en los que el costo de materiales y producción se estiman en $1000 y $750, respectivamente. Es intención del presente proyecto integrar los diseños descritos para evaluar su operación y rendimiento al interior del CMPL, buscando además la implementación de estos sistemas a nivel institucional.

Referencias

[1] Cervantes, A. & Ramírez, A (2011). La edificación sustentable (Normativa en México). Compilación de artículos de Investigación 2016, UAM-AZC, 90-109.

[2] Rocha, L. (2011). Los materiales de construcción en la edificación sustentable. V Congreso de Administración y Tecnología para el Diseño, UAM-AZC, 151-171.

[3] Inventario Nacional de Emisiones de Gases de efecto Invernadero. (2015) México. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático.

[4] Energy information Administration, Annual Energy Outlook 2008 (EIA. 2008).

[5] H. Levin (2007) Driving to Green Buildings: The Transportation Energy intensity of Buildings. Environmental Building.

[6] Álvarez, G. & Dorantes, R. (abril-junio 2010). Energía sustentable en edificios y casas. Ciencia, pp.62-73.

[7] Freidenfelds, D., Kalnins, S. N., & Gusca, J. (2018). What does environmentally sustainable higher education institution mean? Energy Procedia, 147.

[8] Suwartha, N., & Sari, R. F. (2013). Evaluating UI GreenMetric as a tool to support green universities development: Assessment of the year 2011 ranking. Journal of Cleaner Production, 61.

[9] Marrone, P., Orsini, F., Asdrubali, F., & Guattari, C. (2018). Environmental performance of universities: Proposal for implementing campus urban morphology as an evaluation parameter in Green Metric. Sustainable Cities and Society, 42(January).

[10] Chalfoun, N. (2014). Greening University Campus Buildings to Reduce Consumption and Emission while Fostering Hands-on Inquiry-based Education. Procedia Environmental Sciences, 20. https://doi.org/10.1016/j.proenv.2014.03.036

[11] Amaral, L. P., Martins, N., & Gouveia, J. B. (2015). Quest for a sustainable university: A review. International Journal of Sustainability in Higher Education.

Optimización de producción de biodiesel a partir de higuerilla

L. A. Sandoval-Rodríguez[a*], *M. G. Rojas*-Torres[a], *J. López-Mercado*[a]
Ingeniería en Energía
Universidad de la Ciénega del Estado de Michoacán de Ocampo
Sahuayo, Michoacán, México.
e-mail: *sandovalrluis8@gmail.com, mgrojas@ucienegam.edu.mx

Resumen

En la presente propuesta se analizó el potencial de la semilla para la generación de biodiesel a nivel industrial, por medio de un enfoque de optimización matemática. De este modo, se obtuvo un modelo matemático para la optimización del proceso de producción de biodiesel a partir de higuerilla a escala industrial, en el cual se considera aumentar la eficiencia en el rendimiento de producción de biodiesel; llegando a obtener la configuración optima, logrando un rendimiento promedio del 52.6 por ciento, con una disponibilidad de materia prima de 10547.56192 toneladas obtenidas de cinco municipios del estado de Michoacán, con la instalación de 4 plantas, el rendimiento obtenido representa 7,062.42 metros cúbicos de biodiesel, lo cual brinda la capacidad de satisfacer hasta un 20 por ciento de la demanda total del estado.

Keywords— optimización; higuerilla; biodiesel; biorrefineria.

I. INTRODUCCIÓN

Los combustibles fósiles son la fuente energética que ha permitido el desarrollo industrial, la revolución en los transportes y la mecanización en el sector agrario, lo que ha permitido resolver la mayoría de las necesidades energéticas del ser humano. Estas necesidades energéticas han ido en aumento rápidamente, por lo que se esta produciendo un excesivo consumo de combustibles fósiles con el problema añadido de que la reservas son limitadas. Debido a esto una alternativa para combatir las emisiones de carbono y la dependencia hacia los combustibles fósiles son los biocombustibles a partir de biomasas [1], tal como se presenta en este trabajo, en el cual se analiza la *Ricinus Communis L.*, mejor conocida como higuerilla para la generación de biodiesel, esta semilla contiene un alto porcentaje de aceite [2], lo que la hace una excelente opción para la conversión a biodiesel. Sin embargo, es necesario un análisis de costo-beneficio en la producción de biocombustible a partir de dicha semilla, por lo que en la presente propuesta se lleva a cabo la optimización del proceso de producción de biodiesel a partir de higuerilla a escala industrial, para aumentar la eficiencia en el rendimiento de producción de biodiesel y disminuir su costo, analizando el consumo energético, la disponibilidad de materia prima, distribución e impacto ambiental del proceso de obtención del biocombustible.

II. METODOLOGÍA

El problema consiste en la optimización de producción de biodiesel a partir de higuerilla, en la cual se busca la obtención de la máxima ganancia y menor costo energético, creando un modelo de programación matemática considerando las variables establecidas dentro del proceso, así como determinar la factibilidad de una biorrefinería para la obtención de biodiesel. El enfoque de optimización propuesto se basa en la representación de la Fig. 1, donde cada materia prima, se puede enviar a cada una de las plantas de proceso (en caso de que sea necesaria la instalación), el residuo de solvente se recirculará dentro de la misma planta; el biocombustible obtenido de cada una de las refinerías se mandará a las demandas establecidas. Los residuos de biomasa generados serán almacenados, los cuales pueden ser utilizados en otro proceso de transformación.

El modelo matemático propuesto para la optimización de la producción de biodiesel a partir de higuerilla se describe de acuerdo con las ecuaciones que representan los balances de entradas y salidas de cada uno de los procesos, que consideran desde la recolección de la materia prima hasta la distribución del producto final. La ecuación (1) representa el balance de masa de las materias primas que entran a las plantas de producción, seguida de la ecuación del balance de masa de las plantas de producción, donde se obtiene el biodiesel para satisfacer la demanda, la tercera ecuación es el balance de masa de los residuos que salen de las plantas para su posterior almacenamiento, seguido del balance de masa de los residuos totales (5).

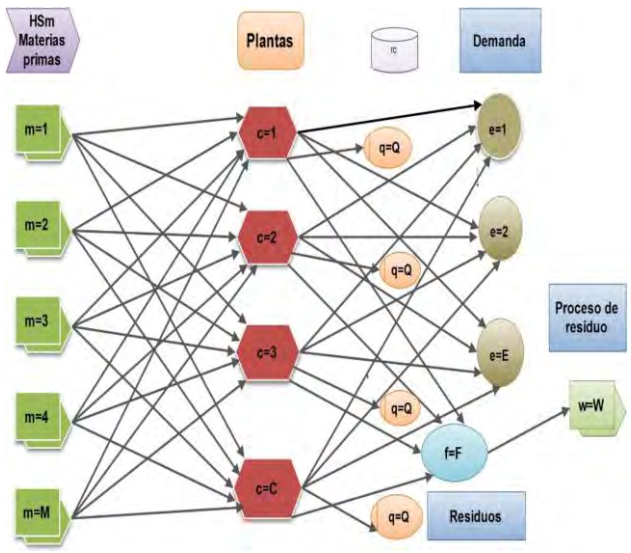


Fig. 1. Superestructura de Optimización.

El proceso de obtención de biodiesel en la refinería consiste en cinco etapas principales, como se muestra en la Fig 2. Donde la primera etapa D_{esct} corresponde al (descascarillado y triturado) de la semilla, m_s corresponde a la materia prima que entra al proceso, S_t a la semilla triturada y r_{csc} al residuo del descascarillado. La siguiente etapa es E_{ac} (Extracción de aceite), en la cual entran al proceso S_t, A_e (Alcohol Etilico), A_c (Acetona) y salen M_{sa} (Mezcla solvente-aceite) y T_{rt} (Torta); la tercera etapa corresponde P_{ac} (Purificación de aceite); donde entran M_{sa}, y salen A_c, A_e y A_h (Aceite de higuerilla); la cuarta etapa corresponde a R_{tr} (Reacción de transesterificación), en la cual se puede notar que entra A_h y M_{tx} (Metóxido), y sale M_{bg} (Mezcla biodiesel-glicerina). Posteriormente se tiene la quinta etapa, en la cual se realiza la separación de fases S_f, donde entra M_{bg}, salen B_d (Biodiesel) y G_{lr} (Glicerina). En la última etapa como se puede observar se realiza el lavado y filtrado L_f del biodiesel para su posterior almacenamiento y distribución.

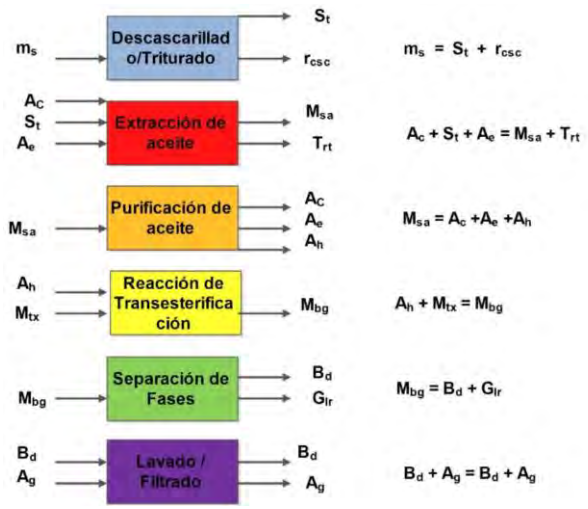


Fig. 2. Representación del balance de masa por etapa del procesamiento.

A. Balance de masa de las materias primas que entran a las plantas de producción.

$$Hs_m = \sum Hp_{m,c.} \quad m \in M \tag{1}$$

La demanda de materia prima hacia las plantas de procesamiento (Hs_m), donde cada materia prima se podrá enviar a alguna de las plantas. Se realizó el balance de masa de las materias primas de ´´m_1´´ la cual es nuestra primera materia prima hasta "M" la cual es el número de materias primas existentes que ira a cada una de (Hp) las plantas de procesamiento.

B. Balance de masa de las plantas de producción que enviaran producto hacia la demanda.

$$D_e = \sum P_{c,e} \quad c \in C \tag{2}$$

El balance de masa de la ecuación número (2), corresponde (De) que es el producto obtenido de las refinerías hacia las demandas donde "c" es la primera biorrefinería hasta "M" número máximo de biorrefinerías.

C. Balance de masa de los residuos que salen de las plantas hacia el almacenamiento de residuos.

$$R_f = \sum P_{c,f} \quad c \in C \tag{3}$$

La ecuación numero 3 corresponde (Rf) al envió de los residuos de cada una de las plantas (c) hacia la disposición de los residuos(f).

D. Balance de masa de los residuos totales.

$$R_f = \sum X_{f,w} + \sum G_{f,q} \tag{4}$$

Los residuos totales (Rf) obtenidos de las plantas de refinación (c), las cuales envían residuos a la disposición de residuos (w) para transformación y los residuos de recuperación de etanol (q), para la recirculación hacia las plantas productoras.

E. Balance de masa de la recuperación de etanol

$$F_1 = R_{f1} + R_{f,q}$$
$$G_q = \sum R_{f,q} \tag{5}$$

La sumatoria de la disposición de los residuos totales, hacia la sumatoria de la recirculación del etanol (Gq) en dirección a las plantas.

La función objetivo es maximizar las ganancias (MGN), esto depende directamente de la venta del biodiesel menos el costo de instalación menos el costo de operación de la planta.

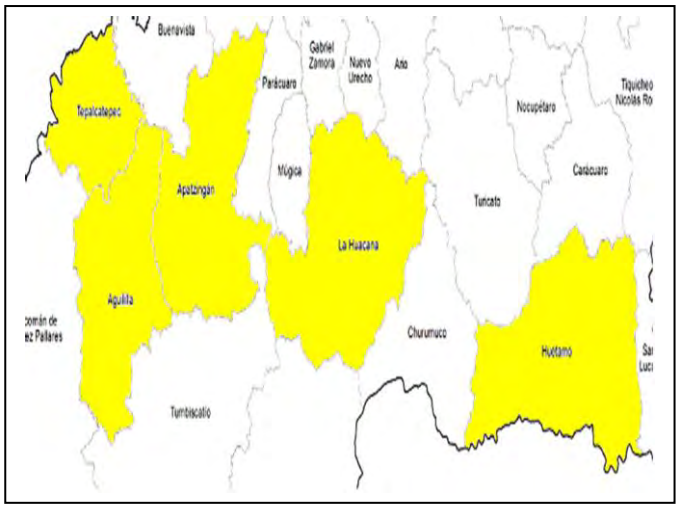


Fig. 3. Municipios del Estado de Michoacán de Ocampo México, que forman parte del caso de estudio.

Función objetivo: MGN= Venta del biodiesel – Costo de instalación – Costo de operación**.** (6)

III. RESULTADOS

Se seleccionan cinco municipios Huacana, Huetamo, Tepalcatepec, Agililla y Apatzingán del Estado de Michoacán de Ocampo México (Figura 3) como caso de estudio del presente trabajo, el cual consiste en la recolección de la materia prima de estos cinco municipios la cual se distribuirá a las plantas de procesamiento para la conversión de biodiesel, con base a las variables que tengan mayor influencia en el proceso y ver la factibilidad de la instalación de Biorrefinerías. Los datos que alimentaron al modelo se proyectaron a nivel industrial con los datos obtenidos de cada municipio en cuanto a materia prima se refiere, se obtuvieron los datos de cada una de las etapas del procesamiento de la materia para la conversión a biodiesel.

Tabla 1. Cantidad de materia prima por municipio del caso de estudio.

MATERIA PRIMA	*MASA (G)*
HUETAMO	17039680000
HUACANA	8638770000
TEPALCATEPEC	2862650000
APATZINGÁN	8702820000
AGUILILLA	6659380000

Tabla 2. Producción de biodiesel por cantidad de materia prima por municipio.

MATERIA PRIMA	BIODIESEL (G)
HUETAMO	2468696948
HUACANA	1251578969
TEPALCATEPEC	414738734
APATZINGÁN	1260858489
AGUILILLA	964806328

En la Tabla 1 se muestra la cantidad de materia prima que hay por municipio mientras que en la Tabla 2 se aprecia la cantidad de biodiesel que se obtiene por materia prima de cada uno de los municipios

Con base a los datos anteriores el rendimiento promedio que se obtiene en la conversión de materia prima a biodiesel es del 52.6%, lo cual representa 7,067.42 m^3 de biodiesel producido en total, considerando un esquema distribuido, ya que se tendría la instalación de cuatro refinerías situadas en las cercanías de los cinco municipios, lo cual reduce el costo de transporte de materia prima.

IV. CONCLUSIONES

Se diseño un modelo matemático para el proceso de producción de biodiesel a partir de higuerilla, siendo un problema de programación lineal. Se pudo determinar la relación entre las variables en dicho proceso y obtener la mejor opción en la configuración del procesamiento de la higuerilla, siendo una opción factible la configuración obtenida para la producción de biodiesel, teniendo un buen rendimiento, ya que se tiene la capacidad de satisfacer hasta el 20% de la demanda de la región.

V. REFERENCIAS BIBLÍOGRAFICAS

[1] Keera, S. T. (2018). Castor oil biodiesel production and optimization. *Egyptian Journal of Petroleum*. doi:https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.02.007

[2] Sahar, S. S. (2018). Biodiesel production from waste cooking oil: An efficient technique to convert wasre into biodiesl. *Sustainable Cities and Society*, 41,42. doi:https://doi.org/10.1016/j.scs.2018.05.

Resiliencia en sistemas de infraestructura complejos bajo condiciones de incertidumbre profunda: Un análisis de la infraestructura de almacenamiento y transporte de combustibles de México

Giovanni O. Hernández Uribe, Edmundo Molina Pérez, Fabián Carranza
Escuela de Gobierno y Transformación Pública
Tecnológico de Monterrey
Ciudad de México, México
giovanni.hernandez@tec.mx, edmundo.molina@tec.mx, fabian.carranza@tec.mx

Oscar A. Esquivel Flores
Instituto de Investigaciones Matemáticas y en Sistemas.
Universidad Nacional Autónoma de México
Ciudad de México, México
oscar.esquivel@iimas.unam.mx

Resumen— El sector energético mexicano ha experimentado cambios sin precedentes: cambios legislativos, apertura del mercado de hidrocarburos a empresas privadas nacionales y extranjeras, la penetración de energía renovable en el país ha crecido rápidamente; sin embargo, las importaciones de gas natural y derivados de petróleo aumentan la dependencia comercial de estos energéticos con EEUU, mientras se discuten la viabilidad de grandes proyectos de inversión pública y privada. Esto ha dado como resultado un entorno de decisión extremadamente complejo que exacerba los desafíos tradicionales asociados con el desarrollo de sistemas de infraestructura *resilientes* en las naciones emergentes. Utilizamos el marco de trabajo conocido como *Toma de Decisiones Robustas* (RDM) para ayudar a los tomadores de decisiones en el diseño de política energética en el *downstream,* particularmente para el desarrollo de una infraestructura de almacenamiento y transporte de combustibles *resiliente*. Desarrollamos un modelo de simulación de la optimización simultánea de inversiones y operación de la infraestructura de distribución y transporte, sujeto a restricciones de cumplimiento de las demandas regionales de petrolíferos, limitaciones físicas e incidentes sobre la infraestructura. Consideramos la incertidumbre de variables clave a través de un proceso exploratorio computacional. Hacemos un análisis de clasificación de escenarios con técnicas de aprendizaje de máquina para determinar nodos vulnerables, redundancias de infraestructura y costos necesarios para satisfacer la demanda bajo diferentes *estresores,* que nos permitan determinar configuraciones de red *resilientes*. Mostramos un ejemplo de aplicación del modelo donde desarrollamos escenarios que exploran tendencias en la disminución de suministro debido a incidentes técnicos y no técnicos en la sección Centro-Occidente de la red de distribución de México, así como variaciones en la demanda regional. Identificamos la combinación de condiciones de riesgo que llevan a la pérdida de objetivos planteados por actores interesados y a la vulnerabilidad de dicha infraestructura[1].

Keywords— resiliencia, petrolíferos, optimización, RDM, distribución.

I. INTRODUCCIÓN

En el mundo actual existe un reconocimiento del incremento en la complejidad de las operaciones y planeación de las diferentes redes de infraestructura de los países, debido a cambios tecnológicos, crecimiento económico, cambios en las estructuras sociales y económicas, la atención a problemas ambientales, entre otros [1].

México es una nación emergente cuyo crecimiento implica grandes retos de aumento en su capacidad para satisfacer la demanda creciente de productos y servicios de todo tipo, incluyendo los energéticos. Todo esto no sería posible sin el aprovechamiento eficiente de los recursos actuales y futuros.

La infraestructura energética y sus componentes asociados, son estratégicos para sostener el crecimiento de un país. Es necesario, por tanto, entender los elementos e interacciones que permitan que su uso actual, así como su expansión futura permita satisfacer la demanda de energía en suficiencia, oportunidad, sustentabilidad y a precios adecuados.

[1] Reconocemos el apoyo del Fondo Sectorial CONACYT – Secretaría de Energía – Hidrocarburos a través del proyecto 280170 convenio 2016-3, Red de Conocimiento Cero Incidentes en la Red de Ductos de México.

La toma de decisiones sobre la infraestructura distribución de petrolíferos, sus componentes relacionados, así como sus interrelaciones y dependencias con otras redes de infraestructura y tecnológicas, implican un reto que supera las capacidades cognitivas de los seres humanos. Por ello, día a día se vuelve muy relevante y urgente el uso de herramientas analíticas basadas las capacidades de computo avanzado, que permiten el procesamiento y análisis de grandes cantidades de información, antes imposibles de imaginar [2].

Entre los retos más importantes destaca la necesidad de entender cómo debería de operarse de mejor forma la red de ductos actuales, en sus niveles de operación técnica, tácticos logísticos y de comercialización de corto y mediano plazo. Todo esto tomando en cuenta la planeación de largo plazo, que implica las previsiones necesarias de recursos técnicos y económicos requeridos para expandir la infraestructura para cubrir las necesidades futuras. Cada una de estas actividades requiere conocimiento e intuición informada del comportamiento futuro del sistema de transporte. Sin embargo, el futuro no es posible conocerlo con certidumbre, está fuera del alcance del conocimiento humano [3]. Es ahí donde las herramientas computacionales nos permiten realizar experimentos informados sobre cómo podrían ser esos diferentes futuros y en ese caso que previsiones podríamos hacer desde el día de hoy, para llegado el momento tomar una decisión lo mejor posible. A este proceso se le denomina Toma de decisiones con incertidumbre.

Sobre la red de distribución, podemos tener infinidad de fuentes de incertidumbre sobre su operación actual y su comportamiento futuro, incluyendo su expansión [4]. Estas fuentes son principalmente, la demanda de los productos que transportan, las zonas en que estarán demandado, los precios de los mismos, el cambio tecnológico que afectaría los anteriores, las capacidades de transporte, producción y almacenamiento de los productos, la disponibilidad nacional y de importaciones de productos, sólo por mencionar algunas. Todo ello impacta la operación actual y la expansión de la red.

Por otro lado, la infraestructura misma está sujeta a fallas en su funcionamiento, lo que cual agrega otra fuente de incertidumbre importante. Los incidentes en la red pueden ser debido a errores humanos, fallas de los materiales, fallas de equipos, o incluso ataques intencionados por fines de sabotaje, vandalismo o robo, todos estos, técnicos o no técnicos, representan posibles interrupciones en el suministro, que afectan la operación actual y la planeación futura de la red de ductos y sus componentes [5]. Estos incidentes pueden impactar desde una falla local con consecuencias mínimas, como fugas pequeñas controlables, hasta fallas en el suministro de un hidrocarburo en particular, con consecuencias que se van propagando a una escala logística de la propia red y hasta niveles nacionales y/o de otras redes de infraestructura como la eléctrica, de agua potable y servicios, por mencionar un ejemplo.

Lo anterior indica la importancia de primer orden para estudiar modelos que permitan analizar las vulnerabilidades [4] de las redes de distribución, con miras a un aprovechamiento eficiente de lo actual y una expansión adecuada de la capacidad futura. Esto significa entender cómo debería de ser la operación y en su caso expansión de una red de ductos con características de resiliencia [6]. En este documento recorremos los pasos principales de una metodología para lograr este análisis, ejemplificando de forma indicativa un caso de estudio para entender todo el proceso.

II. Metodología

A. *Acrónimos*

x = Flujo volumétrico de petrolíferos en (mbd).
c = costo total de distribución del petrolífero “p” del nodo de oferta “i” al nodo de demanda “j”.
p = {Petrolífero 1, Petrolífero 2, …, Petrolífero n}
t = {tiempo 1, tiempo 2, …, tiempo n}
m = {medio de transporte 1, medio de transporte 2, …, medio de transporte n}
i = {Nodo oferta 1, Nodo oferta 2, …, Nodo oferta n}
j = {Nodo demanda 1, Nodo demanda 2, …, Nodo demanda n}
S = Oferta total de producto “p” para todos los periodos de tiempo por todos los medios de transporte.
D = Demanda total del producto “p” para todos los periodos de tiempo por todos los medios de transporte.
K = Capacidad máxima del transporte por el que se mueve el volumen desde el nodo “i” al nodo “j”.

B. *Unidades*

mbd = miles de barriles diarios
usd = dólares de Estados Unidos de América.

C. *Modelo Integral*

El modelo se compone de tres partes: 1) Modelo de optimización de la expansión de una red de transporte de petrolíferos que consiste de un modelo de Programación Lineal cuya función objetivo es la minimización de los costos de inversión y operación de la expansión de la red sujeto a restricciones, 2) Modelo exploratorio: Este modelo se encarga de hacer la variación de parámetros clave que permite explorar el espacio de posibles soluciones en un entorno de incertidumbre profunda y 3) Modelo del diseño experimental: Este modelo guía al modelo exploratorio sobre la combinatoria de parámetros y creación de escenarios clave a ser analizados.

D. *Toma de Decisiones Robustas*

El marco de pensamiento detrás de la modelación matemática computacional está fundado en un marco de trabajo para el apoyo a la toma de decisiones diseñado especialmente para abordar la incertidumbre profunda, conocido como Toma de Decisiones Robustas (RDM por sus siglas en inglés). RDM es un enfoque sistemático y objetivo para desarrollar y evaluar estrategias adaptativas que son robustas a la incertidumbre sobre el futuro [7]. El proceso RDM ayuda a los planificadores a desarrollar estrategias de adaptación mediante la evaluación iterativa del rendimiento de diferentes opciones propuestas frente a una amplia gama de futuros plausibles, identificando sistemáticamente las vulnerabilidades clave de esas estrategias y utilizando esta información para sugerir respuestas a las vulnerabilidades identificadas [7], que es ad hoc al problema de resiliencia y vulnerabilidad para la red de distribución de petrolíferos de México.

Las iteraciones sucesivas de este proceso, desarrolla y refina las estrategias adaptativas para hacerlas cada vez más robustas. La decisión final entre estrategias se toma considerando algunas opciones robustas y sopesando sus vulnerabilidades restantes. Evalúa las estrategias con un criterio de robustez: la capacidad de desempeñarse suficientemente bien en una gama de futuros plausibles. Las estrategias de adaptación generalmente se desempeñan bien según este criterio, ya que pueden evolucionar para abordar una amplia gama de condiciones [8].

El proceso RDM formaliza el modelado exploratorio en forma de apoyo a la toma de decisiones que puede ayudar en las tareas analíticas. Para hacerlo, RDM contiene un conjunto de herramientas de modelado, estadísticas y visualización de datos diseñadas para integrarse en un proceso de participación de los actores interesados en un problema específico.

El proceso de cuatro pasos de un análisis RDM se muestra de forma general en el diagrama siguiente:

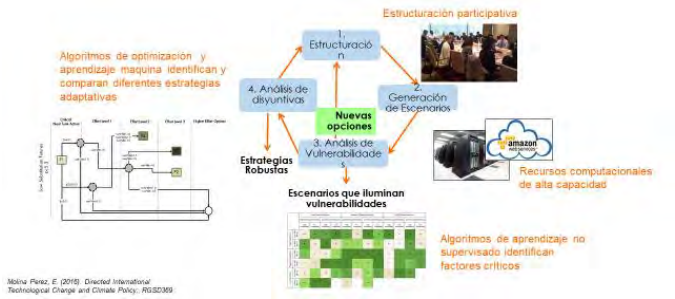


Figura 1. Diagrama del proceso RDM

El proceso RDM comienza con el paso de estructuración de decisiones. Utiliza el marco XLRM para definir el alcance del análisis y proporcionar a los planificadores un esquema claro de la decisión que enfrentan. En este paso, los planificadores y analistas definen las incertidumbres que el análisis explorará (X), identificarán las palancas de política (L) y enumerarán las métricas de rendimiento de interés (M). Las relaciones entre estos tres factores de análisis se compilan en un modelo analítico informático (R) [7].

En el segundo paso, RDM utiliza el modelo analítico (en este caso, el modelo de optimización del transporte o distribución de hidrocarburos) para evaluar la estrategia de línea de base y algunas alternativas candidatas a través de un conjunto extendido de suposiciones plausibles sobre las condiciones futuras. Los analistas generan un diseño experimental de futuros plausibles sin un enfoque inicial en su probabilidad, basándose en las incertidumbres definidas en el paso anterior. Luego, las estrategias se simulan a través del conjunto de futuros plausibles, para generar una gran base de datos que contenga las métricas de rendimiento clave [9].

E. Diseño Experimental

Para determinar los escenarios a analizar, las variables clave y las combinaciones de estas bajo el esquema de pensamiento de RDM, utilizamos el marco de trabajo denominado XLRM [7]. Este consiste de manera resumida, en identificar las variables clave que están sometidas a incertidumbre (X) y que por su naturaleza incierta impactan al sistema. Posteriormente en conjunto con Tomadores de Decisiones, se establecen las denominadas “palancas” (levers en inglés) o políticas (L) que se pretenden implementar para conseguir objetivos específicos medibles o métricas de desempeño (M) del sistema de estudio. La herramienta que utilizamos para ello son los modelos que nos permiten entender las relaciones (R) entre variables del sistema.

En la tabla siguiente, mostramos un ejemplo de este proceso:

Tabla 1. Tabla de elementos de análisis del sistema de análisis XLRM

Factores de Incertidumbre (X)	Políticas (L)
Choques de Demanda: • Escenarios de crecimiento de demanda. • Por cada nodo. Choques de Capacidad: • Robo de combustibles. • Peligros naturales. • En cada arco de distribución.	Opciones de Infraestructura: • Redundancias. • Capacidad nueva de almacenamiento. • Nuevos ductos. Logística: • Rutas alternas: tren, autotanque, barco, ducto. Regulación: • Oferentes múltiples. • Tarifas por zona. • Subastas.
Relaciones del Sistema de Modelación (R)	Métricas de rendimiento (M)

• **Modelo de optimización del transporte.**
• Modelos o capas:
  ○ Socio-económicas.
  ○ Datos de infraestructura.
  ○ Riesgos ambientales.
  ○ Criminalística.
	Resiliencia del sistema:
	• Confiabilidad en los nodos de demanda.
	• Costo de la oferta.
	Seguridad energética.
	Costos:
	• Inversiones.
	• Distribución.
	• Costos de combustibles a nivel cliente final.

F. Modelo de optimización

El modelo de optimización de la distribución del transporte de petrolíferos permite construir escenarios particulares de la expansión del sistema y observar la evolución de la operación e infraestructura del mismo bajo diferentes supuestos y restricciones. Este modelo nos permite establecer las relaciones entre variables clave del sistema bajo el punto de vista de XLRM.

En el marco XLRM, las relaciones (R) describen las cadenas causales por las cuales diferentes factores se relacionan entre sí. Estas relaciones están descritas por los formalismos matemáticos incorporados en los modelos informáticos, que se utilizan como generadores de escenarios en los estudios de RDM. Estos modelos informáticos describen cómo los diferentes resultados futuros pueden evolucionar bajo diferentes condiciones de políticas y bajo diferentes combinaciones de factores inciertos. Los generadores de escenarios se utilizan para desarrollar un amplio conjunto de escenarios plausibles, que luego se comparan y analizan a la luz de las métricas de políticas definidas en colaboración con los tomadores de decisiones y las partes interesadas relevantes [7].

Los modelos de redes son naturales a la descripción física de redes de ductos de hidrocarburos como se señala en [10] donde se hace una revisión de métodos de modelación de redes óptimas para crudo-gas [11] revisa diferentes métodos de optimización de transporte de gas natural, con un enfoque operativo. Señala el beneficio de la implementación de modelos de optimización con técnicas Programación No Lineal (NLP por sus siglas en inglés) y programación entera mixta no lineal (MINLP por sus siglas en inglés).

El problema de cómo hacer planeación optima de la cadena de suministro para el caso de petrolíferos desde el "downstream" lo estudia [12] ahí resuelve como determinar las localidades de los centros óptimos de distribución, capacidades, modos de transporte y nodos de demanda. También analiza la relación ente la planeación y los diferentes modos de transporte. Utiliza un modelo de optimización de Programación Entera Mixta (MILP por sus siglas en inglés) determinístico y geo-referenciado.

[13] analiza el problema de la expansión con posibles fallas en el suministro. Estudia un método de optimización de la red de distribución de Nigeria en condiciones ideales para posteriormente analizar escenarios con diferentes incidentes.

La decisión de usar métodos de Programación Matemática, adicional a los párrafos anteriores, está ampliamente estudiada y justificada para la descripción de redes de suministro de petróleo, gas y derivados. [14] realizaron una revisión exhaustiva de la producción científica de modelos de programación matemática para la toma de decisiones en la cadena de suministro de crudo y derivados y menciona concluyen sobre su viabilidad para este tipo de modelos. Esto también lo confirma [15] donde hace una revisión de métodos de programación matemática para la gestión de la cadena de suministro de petróleo. Hace una revisión muy detallada de tipos de modelos y una taxonomía que va desde el tipo de modelo matemático, la escala de análisis, el tiempo de resolución, el tipo de toma de decisión que se requiere.

Adicionalmente, estos modelos pueden agregar el manejo de incertidumbre o hacerse estocásticos, como lo describe [16] donde responde a la pregunta de cómo incorporar el elemento estocástico a modelos de expansión deterministas. En esencia se plantea el problema de expansión igual que en Programación Lineal y se hace una optimización en dos niveles. Se agrega el elemento estocástico a los parámetros para generar escenarios. A diferencia de este autor, el modelo que planteamos, agrega el elemento estocástico a través de un proceso de experimentos en un proceso de Tomas de Decisiones Robustas, como se menciona en la sección correspondiente.

Considerando lo anterior, la comprensión de los movimientos de los productos principales dentro del sistema de distribución de petrolíferos en México para satisfacer la demanda en todas las regiones, teniendo en cuenta las limitaciones de la infraestructura física, como los límites de capacidad de poliductos y los niveles de almacenamiento, los costos de transporte, los nuevos costos de inversión de capacidad, las posibles interrupciones debido a problemas técnicos o no técnicos, es muy importante, y tiene sentido por tanto el desarrolló un modelo de optimización lineal de la red, como se describe a continuación:

Función objetivo:

$$min \sum_p \sum_t \sum_m \sum_j \sum_i c_{ijmtp} x_{ijmtp} \qquad (1)$$

s.a.

Restricción de balance en los nodos:

$$\sum_j x_{ijmt} - \sum_j x_{jimt} = S - D \qquad (2)$$

Restricción de flujo por capacidad máxima:

$$x_{ijmt} \leq K_{ijmt} \quad (3)$$

Restricción de cumplimiento de la demanda:

$$\sum_i x_{ijmt} = D_{jt} \quad (4)$$

Restricción de producción:

$$\sum_i x_{ijmt} = S_{it} \quad (5)$$

Restricción de no negatividad:

$$x_{ijmt} \geq 0 \quad (6)$$

Para una versión simplificada del problema, con la intención de analizar el comportamiento de la infraestructura de petrolíferos con el criterio de resiliencia y dejar por separado el problema de disponibilidad y certidumbre de la información del sistema mexicano, aquí se considera que:

- Un solo petrolífero que refleja la señal de los movimientos de volumen de gasolinas y diésel principalmente.
- Usamos los dos principales medios de transporte de gasolina y diésel dentro del sistema, i.e. poliductos y auto tanques.

Con esto, la función objetivo queda como:

$$min \sum_t \sum_m \sum_j \sum_i c_{ijmt} x_{ijmt} \ldots (7)$$

Este modelo es un modelo de equilibrio parcial de la optimización lineal de la distribución y el consumo de productos petrolíferos con un enfoque de abajo hacia arriba (Bottom – up) bajo el supuesto de mercados competitivos (relevante en el contexto actual mexicano). El modelo encuentra la manera óptima como satisfacer las demandas regionales de petrolíferos, minimizando el costo total del sistema de distribución, sujeto a restricciones de regulación y de tipo físico. Se centra en la planificación estratégica. Es regional y espacialmente flexible. Se desarrolla en el lenguaje GAMS utilizando en este momento el *solver* de programación enteros lineale CPLEX. Se utiliza como un bloque de construcción para el modelado exploratorio en el proceso RDM.

Los insumos del modelo principalmente: perfiles de demanda, perfiles de suministro, costos de transporte, costos de operación y mantenimiento, costos de inversión unitarios anualizados, restricciones de capacidad y restricciones de flujo.

Para determinar si una red es más resiliente que otra, tomamos como aproximación de indicador la idea de [17] donde, analiza explícitamente la resiliencia de la red de gas natural de EEUU y cómo podría ésta, responder mejor ante interrupciones de suministro, i.e. una red es resiliente si satisface la demanda de productos en todos los nodos de demanda en todos los momentos del tiempo al menor costo posible. Es vulnerable en donde haya situaciones que pongan en riesgo esta condición.

Entonces, con un modelo de red se pueden estudiar diferentes alternativas de transporte, redundancias actuales y futuras, infraestructura crítica y vulnerabilidad; en otras palabras, se puede evaluar la *resiliencia* de la red.

G. Diseño experimental

El punto de partida de la metodología que se propone es la presentada por [18] quienes describen el método de descubrimiento de escenarios como un enfoque para la obtención de futuros posibles asistido por computadora que ayuda a los creadores de políticas y analistas a identificar escenarios relevantes para el diseño de políticas mediante la aplicación interactiva de algoritmos de minería de datos aplicadas a grandes bases de datos producto de simulaciones basadas en modelos matemáticos. El uso de escenarios proporciona un medio atractivo para comunicar y caracterizar la incertidumbre en la toma de decisiones. Actualmente, el uso de esta técnica es un campo fértil en la investigación y la toma de decisiones en Energía y Medio Ambiente.

[18] definen la metodología de generación de escenarios en cuatro pasos:

1. Implica el diseño muestral de la generación de experimentos computacionales y un criterio de salida que distinga los casos de interés.
2. Aplica uno o más algoritmos a los datos resultantes para identificar candidatos que brinde una buena descripción de los casos de interés.
3. Implica evaluar estos escenarios usando varias herramientas de diagnóstico. El proceso pretende ser participativo e iterativo.
4. Selección de escenarios.

Para nuestro estudio es conveniente revisar el paso del diseño muestral.

En el paso 1 se muestrea el modelo de sistema de interés con un diseño experimental sobre un conjunto incierto de entradas **x** manteniendo constante la estrategia candidata *S*. Usando algunos criterios relevantes para la política, se elige algún umbral de rendimiento Y^l que define un conjunto de casos de interés $I_s = x^l | f(s, x^l) \geq Y^l o x^l | f(s, x^l) \leq Y^l$ dependiendo de la estrategia.

Se puede utilizar una variedad de tipos alternativos de diseños experimentales, como factorial completo o Monte Carlo, para construir el diseño experimental de N puntos que da como resultado un conjunto de datos $y_i, x_i, i = 1, \ldots, N$. Cabe resaltar que la técnica **LHS (*Latin Hypercube Sampling*)** proporciona un diseño experimental conveniente para la generación de escenarios porque proporciona una muestra eficiente del comportamiento de un modelo en el espacio de entrada. LHS es un diseño experimental aleatorio basado en la generalización dimensional superior de un cuadrado latino. En la regresión tradicional demuestra tener propiedades superiores de reducción de varianza en relación con otros diseños de muestreo [20]. Puede mencionarse que LHS es más útil para la generación de escenarios que otros métodos de muestreo estándar. Considérese que no se incluye información probabilística en esta etapa del análisis porque la muestra solo tiene la intención de explorar el rango completo del comportamiento del modelo.

La información probabilística se puede incorporar en etapas posteriores colocando una función conjunta de densidad de probabilidad ρ(x) sobre los casos en el diseño experimental.

En esta propuesta, el diseño experimental se llevó a cabo mediante una implementación en lenguaje de programación R que utiliza el muestreo estadístico de tipo LHS. En el muestreo se definen umbrales máximos y mínimos para cada variable de incertidumbre, dichos umbrales delimitan el muestreo LHS.

H. Modelo exploratorio

El modelo de optimización debe de ser sometido a un proceso de variación y combinación de parámetros clave, de forma que experimentalmente los analistas puedan mapear situaciones futuras de vulnerabilidad y mínimo arrepentimiento. Adicionalmente a probar diferentes estrategias de desarrollo del sistema. Esto es posible sometiendo al modelo a un modelo exploratorio, que funciona de la siguiente forma:

- Se toman los parámetros clave del sistema de estudio, es decir, las entradas del modelo se hacen variar de forma aleatoria dentro de un rango de posibles valores que el analista considera plausibles.
- Posteriormente se introducen estas variaciones al modelo de optimización tantas veces como combinaciones de parámetros se hayan diseñado como se explica en la sección de Diseño Experimental. Aquí se define el universo de escenarios a ser estudiado.
- Se ejecuta el modelo de optimización tantas veces como escenarios se hayan diseñado, utilizando herramientas computacionales.
- Posteriormente todas las salidas producidas de procesan de forma que se construyen visualizaciones útiles para la Toma de Decisiones.

Este proceso se puede observar de forma esquemática en el diagrama siguiente:

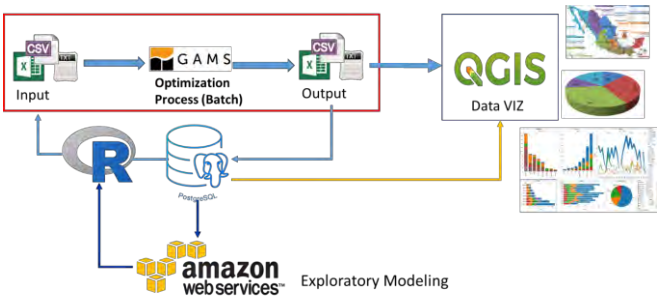


Figura 2. Diagrama general del proceso de modelación integral

El recuadro en color rojo del diagrama representa el modelo de optimización del transporte de hidrocarburos. En él se observa la entrada y salida de datos. En la parte baja del recuadro, se observan flechas de entrada y salida en un ciclo que representa un proceso automatizado de la variación de parámetros clave, i.e. diseño experimental y su ejecución y almacenamiento masivo de información, proceso que denominamos "modelo exploratorio".

El algoritmo del proceso de ejecución de los escenarios que permite ejecutar el modelo de optimización en un proceso Batch se escribió en lenguaje Python. Este algoritmo toma los valores de muestreo generado por LHS y ejecuta un proceso sobre el modelo de optimización. El conjunto completo de escenarios se lleva acabo de manera iterativa, cubriendo la totalidad del conjunto de tuplas generados por el muestreo LHS para cada una de las variables de incertidumbre.

Adicionalmente podemos observar una flecha hacia el lado derecho que representa el uso de los datos de salida del modelo exploratorio para su análisis utilizando herramientas de visualización, como lo pueden ser el software de licencia TABLEAU o software libre y de código abierto como lo es QGIS.

I. Caso de estudio

Para utilizar el modelo de optimización como un modelo exploratorio, se identifican las variables clave que tienen mayor incertidumbre. Para mostrar este proceso, recordemos el sistema de análisis que se utilizó en la Fase 1, compuesto, por la infraestructura de distribución de la zona Centro y Centro-Occidente, como se ve en la siguiente figura:

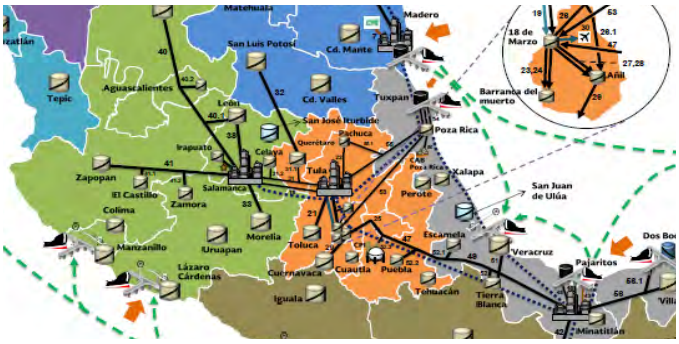


Figura 3. Subsistema de distribución región centro y centro-occidente

Se hace una abstracción del sistema Centro-Occidente para entender los movimientos más relevantes en esa zona como se muestra en a la siguiente figura:

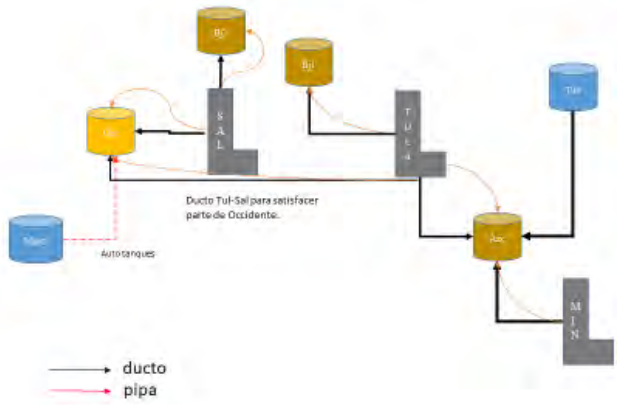


Figura 4. Subsistema de distribución región centro y centro-occidente simplificado

El modelo del caso, es una representación global indicativa de la distribución de petrolíferos en la zona Centro-Occidente, donde se considera:

- Zona de demanda Valle de México (nodo representativo Azcapotzalco): Se toma la TAR de Azcapotzalco (TAR 18 de Marzo) como nodo de referencia de demanda para esta zona. Se consideran niveles de demanda de los estados del centro (excepto Querétaro y Puebla).
- Zona de demanda Bajío 1: Se toman las TAR de Querétaro y San Luis Potosí, se considera esta región la compuesta sólo por los Estados de Querétaro y San Luis Potosí.
- Zona de demanda Bajío 2: Se toman las TAR de León, Irapuato, Celaya, Aguascalientes y Zacatecas, se considera esta región la compuesta sólo por los Guanajuato, Aguascalientes y Zacatecas.
- Zona de demanda Occidente: Se toman las TAR de Zamora, El Castillo, Zapopan y Colima, se considera esta región la compuesta sólo por los estados de Jalisco, Michoacán y Colima.

Se consideran puntos de oferta los siguientes:

- Terminal Marítima Tuxpan.
- Refinería Tula.
- Refinería Salamanca.
- Refinería Minatitlán.
- Terminal Marítima Manzanillo.

Los medios de transporte considerados para este ejercicio son:

- Poliductos.
- Auto – tanques (pipas).

El modelo resuelve la distribución de petrolíferos de mínimo costo desde los puntos de oferta a las zonas de demanda. En escenarios donde no se cumple que la oferta disponible cubre la demanda, se considera que ese nodo está en situación de desabasto, asignando un costo relativo muy superior al más caro del sistema, de forma que se refleje un proxy del costo por la "energía no servida".

Con este contexto, se construyó un proceso computacional de exploración de escenarios, que permite someterlo a una gran cantidad de escenarios, resultado de la variación intensiva de parámetros clave, en este caso, particularmente dos: la demanda en los diferentes zonas y diferentes niveles de flujo en los ductos y en auto-tanques.

El diseño experimental consistió en elaborar un algoritmo que nos permite: Para la demanda, variaciones de baja hasta alta demanda (+-30% de niveles medios regionales), mientras que, en los poliductos, desde niveles de flujo iguales a la capacidad máxima de los mismos hasta situaciones de cierre (flujo cero) y desde capacidad cero en auto-tanques hasta niveles del doble de su capacidad media. Con estas variaciones se construyeron 10,000 escenarios (combinatoria de 100 escenarios de variación de demanda y 100 escenarios de niveles de flujo permitidos en las alternativas de transporte).

Se seleccionó una resolución temporal de corto plazo, en periodos de tiempo diarios. Se usaron 14 días (dos semanas); los valores de demanda representan la demanda regional agregada de gasolinas (Magna y Premium) y diésel en miles de barriles diarios (con un perfil típico con picos de la misma en fines de semana); la oferta representa valores de producción de refinerías con un Factor de utilización promedio del 50%, la oferta de Terminales Marítimas se representa por las capacidades de operación promedio diarias en Tuxpan y Manzanillo (con una restricción de operación debida a lineamientos de la Administración de Puertos en esa terminal); los niveles de flujo en ductos, utilizan el dato de valor de capacidad máxima de flujo nominal mientras que se utiliza un valor de partida de referencia de capacidad de 350 pipas de 60,000 L (con un ciclo de servicio de un día); los costos de transporte son valores promedio de transporte en unidades de miles de pesos por cada mil barriles (equivalente a

pesos/barril), tomando como referencia valores de tarifas de la CRE.

Cabe señalar que todos son valores indicativos para el ejercicio, donde el tema de análisis principal es los hallazgos de vulnerabilidad en la red debido a variaciones relativas entre escenarios.

Una vez elaborado el diseño experimental, para el ejemplo, los 10 mil escenarios definidos. Se ejecutan usando el modelo de optimización, siguiendo la dinámica de ejecución descrita en la sección de la Modelación Integral.

J. Clasificación de escenarios

En esta etapa del desarrollo del trabajo, hacemos un proceso aproximado de clasificación simple de escenarios similar al de [18] donde utilizan algoritmos estadísticos o de minería de datos para identificar las combinaciones de valores de entrada de modelo incierto que mejor predicen el conjunto de casos interesantes. Con la finalidad de elegir un número reducido de escenarios se utilizan tres medidas para su elección: cobertura, densidad e interoperabilidad.

En esta propuesta se hace un análisis exhaustivo de los 10 mil escenarios, con la finalidad de caracterizar comportamientos cualitativos presentes en ciertos grupos de escenarios, con base en la experiencia de las condiciones de operación las medidas de cobertura, densidad e interoperabilidad, se hace un análisis intuitivo sobre el patrón que generan los escenarios. Esta caracterización cualitativa puede complementarse posteriormente con el uso de algoritmos cuantitativos que recuperen escenarios de acuerdo a sus niveles de vulnerabilidad, en este caso definidos como aquellos escenarios donde existen situaciones de desabasto.

En la siguiente sección mostramos una visualización del análisis de estos escenarios.

III. Resultados

Las herramientas de visualización nos permiten analizar entre los 10 mil escenarios para rastrear diferentes alternativas de transporte de acuerdo a restricciones de oferta y demanda en todos los nodo y secciones de la red. En la siguiente figura mostramos un ejemplo de análisis de una sección de la red, específicamente el transporte desde la TAR Tuxpan hacia la Refinería de Tula Pueden observarse escenarios donde se presentan situaciones de desabasto que hace vulnerable a la ruta. Con este tipo de herramientas podemos analizar qué tipo de redundancias, sus costos y su viabilidad para fortalecer a la red y hacerla más resiliente.

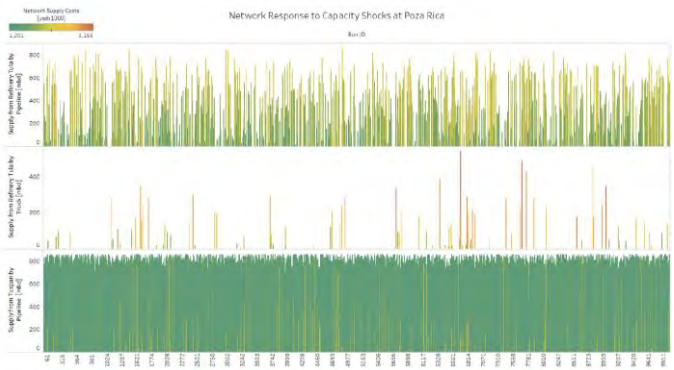


Figura 5. Exploración de 10 mil escenarios con choques de oferta y demanda

La sección baja de la figura, también nos muestra como la ruta de Tuxpan hacia Tula por ducto, es clave para la redundancia del sistema.

Un análisis similar se hace en todas las rutas de la red, como lo muestra el siguiente ejemplo de las rutas que van hacia la Ciudad de México, representada por la TAR Azcapotzalco, en este ejercicio.

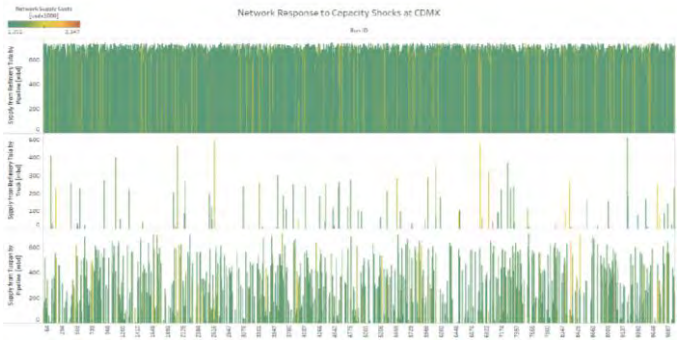


Figura 6. Análisis de rutas de transporte hacia la Ciudad de México con base en 10 mil escenarios de choque

Nótese que la ruta de la Refinería hacia la TAR Azcapotzalco es vulnerable en ciertos escenarios de choque, lo que obliga a utilizar rutas alternas con base en auto tanques que son costosas.

Un análisis similar se hace con otras zonas de demanda, como el Bajío, que se muestra en la figura siguiente:

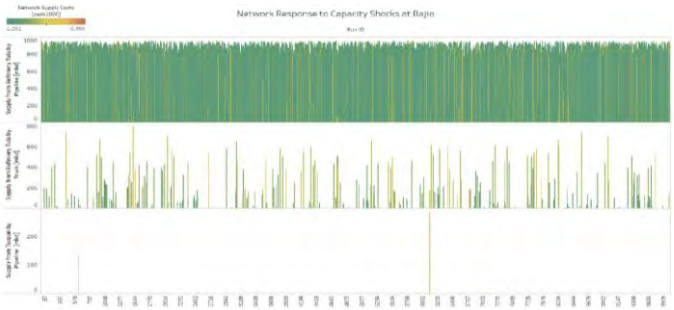


Figura 7. Análisis de rutas de transporte hacia la zona del Bajío con base en 10 mil escenarios de choque

Nótese que la ruta de la Refinería hacia la TAR Azcapotzalco es vulnerable en ciertos escenarios de choque, lo que obliga a utilizar rutas alternas con base en auto tanques que son costosas.

Estas dos últimas gráficas sugieren que las rutas conectadas a la Refinería Azcapotzalco requieren de redundancias y aumentos de capacidad en caso de situaciones de choque en la oferta.

Otro tipo de visualizaciones que genera el modelo usando Tableau, nos permiten identificar combinaciones de estresores que generan situaciones de vulnerabilidad. En la figura de abajo, se muestran tres nodos de demanda (Poza Rica, Ciudad de México y El Bajío) con dos diferentes niveles de demanda (alto y bajo) contra diferentes niveles de choques de capacidad de oferta y transporte. Entre más rojo el color del cuadro, más vulnerable es el nodo bajo esa combinación de condiciones de demanda, capacidad de oferta y transporte.

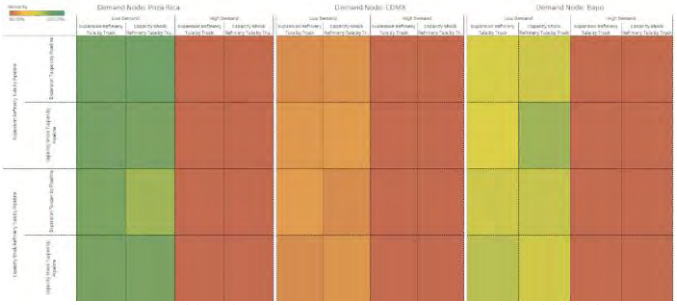


Figura 8. Combinación de estresores que genera vulnerabilidades

Nótese por ejemplo que el nodo de la Ciudad de México es muy vulnerable a cambios en la demanda y disrupciones de suministro que los otros dos nodos.
De la misma forma se analizan los costos asociados a las condiciones vulnerables, como lo muestra la siguiente figura:

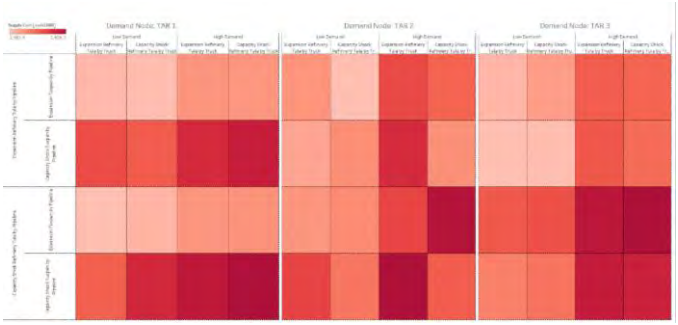


Figura 9. Combinaciones de choque, confiabilidad y nivel de costos

La robustez del modelo permite hacer el análisis de las diferentes redundancias de sistema que le brinde mayor resiliencia, como se ve en la siguiente figura:

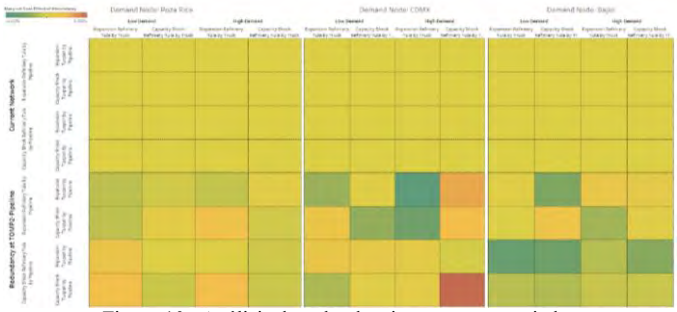


Figura 10. Análisis de redundancias y costos asociados

Para ilustrar el análisis, si observa el cuadro en rojo, lo que se observa es que, en el nodo de demanda de la Ciudad de México en todos los escenarios estudiados, dado el costo y posibles rutas alternas, éste es un nodo más vulnerable del sistema. El color rojo representa que el costo marginal es muy alto, relativo a las alternativas en el sistema.
Adicionalmente podemos analizar el efecto marginal de incrementar la confiabilidad del sistema en los diferentes nodos de demanda, como se ve en la siguiente figura:

Figura 11. Efecto marginal de la confiabilidad en el sistema en diferentes nodos de demanda

Por ejemplo, si toma un cuadro azul, lo que significa es que fortalecer la redundancia en ese nodo en las condiciones de demanda y capacidad de oferta mostradas, incrementaría la confiabilidad del nodo. Lo contrario para los cuadros rojos-naranjas.

Adicionalmente se hicieron visualizaciones que nos permiten analizar los 10 mil escenarios y su estado de vulnerabilidad, en este caso desabasto, como se ve en la siguiente figura:

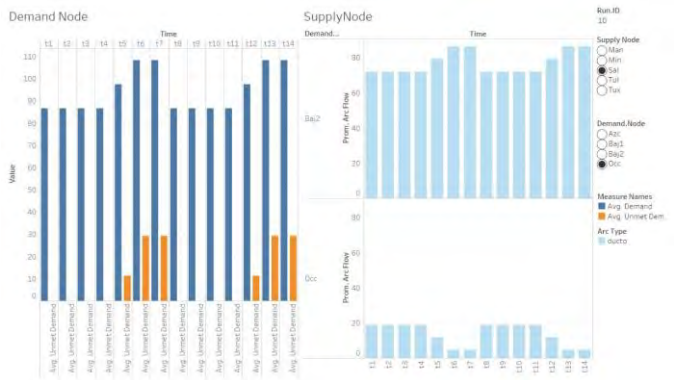


Figura 12. Análisis de vulnerabilidad de cada uno de los diez mil experimentos

En esta herramienta podemos observar experimento por experimento los niveles de oferta pro cada uno de los arcos o medios de transporte en la red de distribución, así como el nivel de abasto o desabasto (vulnerabilidad) nodo por nodo de demanda en cualquier momento del tiempo de análisis En el ejemplo, podemos notar, tres momentos seis puntos de desabasto que coinciden con los puntos más altos de demanda en un nodo. Adicionalmente podemos observar del lado derecho que la herramienta permite seleccionar nodos de oferta específicos que se requiera analizar, sus niveles de oferta el tiempo y la conexión a un punto de demanda. En la parte baja de la derecha se puede rastrear los niveles de flujo en un arco en particular en cualquier momento del tiempo.
Otra funcionalidad que podemos ver es el análisis de desabasto en una región de demanda (ver la figura de abajo). Las barras en naranja representan la demanda no servida en un nodo, junto con el factor de capacidad relativa al uso de un modo de transporte. En el ejemplo se observan situaciones de desabasto en todos los tiempos, lo cual nos sugiere un nodo muy vulnerable.

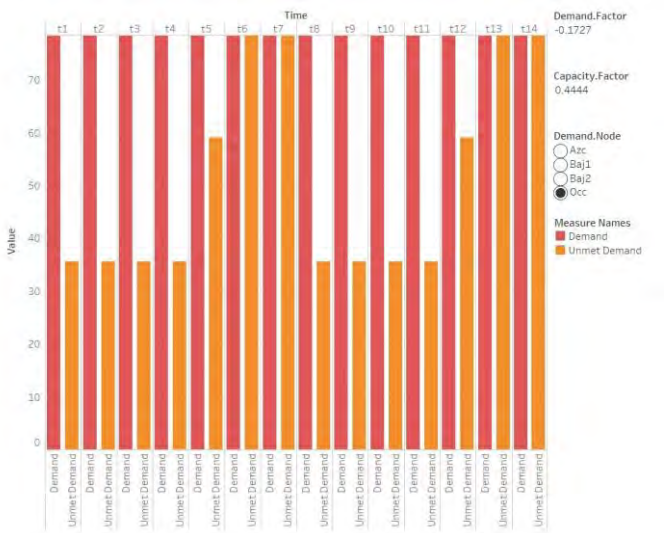


Figura 13. Análisis de demanda no servida en un nodo para todo el horizonte de tiempo

El valor de Factor de Demanda representa el valor relativo de demanda usado con respecto a un valor base de análisis. El factor de capacidad representa un valor de restricción en la capacidad de máxima de flujo permitida en un arco en particular con respecto a su valor máximo.

IV. Conclusiones

Se probaron 10 mil escenarios generados con variaciones de demanda, variaciones de baja hasta alta demanda (+-30% de niveles medios regionales).
En los diferentes poliductos, se variaron niveles de flujo iguales a la capacidad máxima de los mismos hasta situaciones de cierre (flujo cero) y desde capacidad cero en auto-tanques hasta niveles del doble de su capacidad media.
Con estas variaciones se construyeron 10,000 escenarios (combinatoria de 100 escenarios de variación de demanda y 100 escenarios de niveles de flujo permitidos en las alternativas de transporte).
Se seleccionó una resolución temporal de corto plazo, en periodos de tiempo diarios. Se usaron 14 días (dos semanas) con perfiles típicos de demanda diaria.
De estos 10 mil escenarios se analizaron aquellas combinaciones donde existe desabasto en el sistema, para determinar la vulnerabilidad o falta de resiliencia en el sistema.
Nótese que la visualización de situaciones de desabasto nos permite explorar 10 mil situaciones de demanda y flujos de en situaciones de reducción de los mismos. Con esto podemos encontrar umbrales de demanda o umbrales de flujo que nos permiten identificar nodos y rutas clave para el sistema.
Se encontró de forma general que:

- Doblar la capacidad actual de referencia, no garantiza la eliminación de situaciones de desabasto para el ejercicio. En ese caso requeriría de implementar medidas operativas adicionales para garantizar niveles de suministro mínimos.
- La denominada zona del Bajío 2, puede tener el máximo impacto doblando la capacidad de auto tanques en su región.
- Aumentar la capacidad de auto tanques al doble, o darle redundancia a la red, particularmente en la zona Bajío 2, aumenta su operación en un 15%.
- El mayor impacto en la región, sería el cierre del ducto Tuxpan – Azcapotzalco seguido del ducto de Salamanca hacia la región Occidente.
- El cierre de la TOMP Tuxpan tiene el mayor impacto en situaciones de desabasto y por tanto de vulnerabilidad para la red. Posteriormente le sigue el cierre de la producción de la Refinería de Salamanca.
- Adicionalmente al mayor impacto de cerrar la TOMP Tuxpan, este efecto se amplifica substancialmente si se cierra la Refinería Salamanca.
- La capacidad de auto tanques es una medida adecuada para incrementar la resiliencia de la red,

dado que esto da redundancia a la misma, sin embargo, no es suficiente, por lo que requiere de nuevas rutas de ductos que alivien la presión en el sistema, como lo pueden ser una línea desde Manzanillo a Occidente y redundancias vía auto tanques y carro tanques hacia el centro, que alivien a las líneas que van hacia Azcapotzalco.

REFERENCIAS

[1] Oliver López-Corona and Elvia Ramírez-Carrillo and Gustavo Magallanes-Guijón (2019). The rise of the technobionts: toward a new ontology to understand current planetary crisis. RESEARCHERS.ONE, https://www.researchers.one/article/2019-01-1.

[2] Aven, Terje., Implications of black swans to the foundations and practice of risk assessment and management, Reliability Engineering & System Safety, Volume 134, Pages 83-91, 2015.

[3] Praks, Pavel., Kopustinskas, Vytis., Masera, Marcelo., Probabilistic modelling of security of supply in gas networks and evaluation of new infrastructure, Reliability Engineering & System Safety, Volume 144, Pages 254-264, 2015.

[4] Urciuoli, Luca., et al., The resilience of energy supply chains: a multiple case study approach on oil and gas supply chains to Europe, Volume 19, Pages 46-63, 2014.

[5] Yeeles, Adam., Akporiaye, Alero., Risk and resilience in the Nigerian oil sector: The economic effects of pipeline sabotage and theft, Energy Policy, Volume 88, Pages 187-196, 2016.

[6] Brown, Patrick S., Optimizing the long-term capacity expansion and protection of Iraqi oil infrastructure, Ph.D. Thesis, 2005.

[7] Lempert, R. J., Popper, S. W., & Bankes, S. C. (2003). Shaping the next one hundred years: New methods for quantitative, long-term policy analysis. MR-1626-RPC, Santa Monica, CA: RAND.

[8] Walker, W. E., Rahman, S. A., & Cave, J. (2001). Adaptive policies, policy analysis, and policymaking., European Journal of Operational Research, 128, 282–289.

[9] Groves, D. G., Fischbach, J. R., Bloom, E., Knopman, D., & Keefe, R. (2013). Adapting to a changing, Colorado river: Making future water deliveries more reliable through robust management strategies. Santa Monica, CA: RAND Corporation, RR-242-BOR.

[10] Li, F., Liu, Q., Guo, X., & Xiao, J., A survey of optimization method for oil-gas pipeline network layout. Paper presented at the International Conference on Mechatronics, Electronic, Industrial and Control Engineering (MEIC 2015), 2015.

[11] Borraz S., C. (2010). Optimization Methods for Pipeline Transportation of Natural Gas, Ph.D. Thesis, 2010.

[12] Kazemi, Y., & Szmerekovsky, J., Modeling downstream petroleum supply chain: The importance of multi-mode transportation to strategic planning. Transportation Research Part E: Logistics and Transportation Review, 83, 111-125. 2015.

[13] Öztürkoğlu, Ö., & Lawal, O., The integrated network model of pipeline, sea and road distribution of petroleum product. [Distribution logistics; network model; pipeline; petroleum product]. An International Journal of Optimization and Control: Theories & Applications (IJOCTA), 6(2), 151. 2016.

[14] Lima, C., Relvas, S., & Barbosa-Póvoa, A. P. F. D., Downstream oil supply chain management: A critical review and future directions. Computers & Chemical Engineering, 92, 78-92, 2016.

[15] Sahebi, H., Nickel, S., & Ashayeri, J., Strategic and tactical mathematical programming models within the crude oil supply chain context—A review. Computers & Chemical Engineering, 68, 56-77, 2014.

[16] MirHassani, S. A., & Noori, R., Implications of capacity expansion under uncertainty in oil industry. Journal of Petroleum Science and Engineering, 77(2), 194-199, 2011.

[17] Ellison, J., Modeling the US Natural Gas Network. IIE Annual Conference. Proceedings, 1-6, 2006.

[18] Bryant, B. P., & Lempert, R. J., Thinking inside the box: A participatory, computer-assisted approach to scenario discovery. Technological Forecasting and Social Change, 77, 34–49, 2010.

[19] Andrea Saltelli, Marco Ratto, Terry Andres, Francesca Campolongo, Jessica Cariboni,

[20] A. Saltelli, K. Chan, E.M. Scott, Sensitivity analysis, Wiley, New York, NY, 2000.

[21] Praks, Pavel., Kopustinskas, Vytis., Masera, Marcelo., Probabilistic modelling of security of supply in gas networks and evaluation of new infrastructure, Reliability Engineering & System Safety, Volume 144, Pages 254-264, 2015.

Nanofiltración solar: *Estimación de permeado utilizando TRNSYS*

Mauricio Almonte-Lemus y José Jassón Flores-Prieto
Departamento de Ingeniería Mecánica
Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico
Cuernavaca, Morelos, México
mauricio_a_l@hotmail.com; jasson@cenidet.edu.mx

Resumen*—En este trabajo se presenta un estudio de permeado de agua salobre con nanofiltración fotovoltaica, para irrigación en la localidad de Vista Hermosa, Michoacán. La energía específica y la capacidad de permeado se determinan en función de la calidad del agua y del recurso solar. El nanofiltrador solar se compone de ocho módulos fotovoltaicos de 255 *Wp*, una bomba de corriente directa, dos membranas de nanofiltración, un filtro de microfiltración y un sistema de control para encendido-apagado. La simulación se realizó en TRNSYS, para periodos anuales, utilizando datos experimentales, la diferencia de la salida de la simulación se comparó con sus correspondientes de un trabajo previo, obteniendo una desviación no mayor al 12.0%. Suministrando agua cruda a un caudal de 0.78 m^3/h, y salinidad de 1609 *mg/l* a 16.7°*C* a una insolación de 6.13 kWh/m^2, el modulo fotovoltaico entregó 3.89 *kWh/kWp-día*, la planta de nanofiltración permeó 0.78 m^3/h promedio diario con una salinidad de 428.74 *mg/l*. Con lo anterior, la energía especifica del sistema de nanofiltración solar resultó de 2.18 kWh/m^3. De acuerdo al intervalo de energía especifica que se reporta en el tratamiento de agua, la planta de nanofiltración permite el tratamiento de agua salobre de manera competitiva.

Keywords*—Nanofiltración fotovoltaica; desalinización solar; irrigación solar; modelo solar, TRNSYS.

I. Introducción

Para el 2050, la demanda mundial de agua se ha estimado con un aumento de 20-30 % [1]. La cobertura de las necesidades básicas en hogares, aplicaciones agrícolas y en la sustentabilidad de los ecosistemas se ha venido notando la escasa distribución y considerable desperdicio del recurso. La explotación agrícola emplea el 76% del agua en México, por lo que acciones que coadyuven al abasto en este sector son relevantes [2].

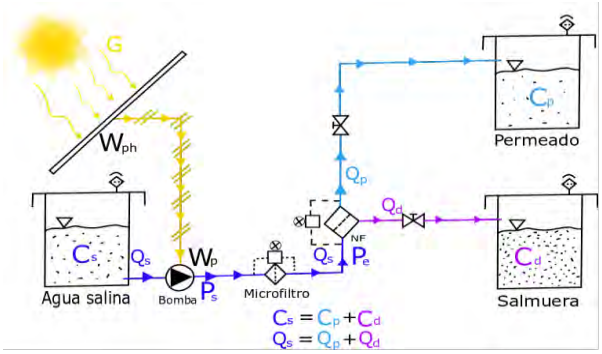
El desabasto de agua ha dado lugar a procesos de almacenamiento, tratamiento, desalinización y distribución para atender diversas necesidades. Los procesos para abastecimiento incrementan los costos de manera significativa. Los costos de los procesos son influenciados principalmente por el consumo energético, representando 50-60% de los costos totales [3]. La literatura [3–5] describen que los sistemas de desalinización por osmosis inversa, nanofiltración y osmosis son los procesos más atractivos por su bajo consumo energético que está en el intervalo de 1.5-6.0 kWh/m^3, con una razón de recuperación de 10-50%. Sin embargo, la optimización energética y económica aun es apremiante para lograr mayor cobertura y continuidad en el abasto.

La nanofiltración se distingue por la capacidad de separar solutos monovalentes, tales como iones de calcio y magnesio, suavizando el agua, sin necesidad de adición de iones de sodio permitiendo su utilización donde no sea estricta su aplicación como la agricultura [6,7,8]. Diversos autores [9–14] han desarrollado modelaciones de los sistemas de desalinización en donde su mayoría son desarrollados para osmosis inversa, dejando a un lado el proceso de nanofiltración y la aplicación de dichos modelos en México no se han visto hasta el momento. La nanofiltración es una herramienta que puede sustituir algunos procesos donde la osmosis inversa este por encima de la calidad necesaria de agua, lo que permite disminuir la demanda energética en dicha aplicación. Pero es necesario conocer la zona de aplicación, calidad del agua y aplicación. Este trabajo presenta un estudio de nanofiltración fotovoltaica aplicado a agua salobre en la localidad de Vista Hermosa, Michoacán, con el objetivo de identificar si el sistema puede ser competitivo para el mercado en términos de energía especifica.

II. Sistema de nanofiltracion fotovoltaica

El sistema de nanofiltración propuesto se compone de ocho módulos fotovoltaicos de 255 W, una bomba de corriente directa que trabaja a 1400 *W*, un filtro de microfiltración, cuatro membranas de nanofiltración conectadas dos en paralelo y dos en serie. En la Fig. 1 se muestra la configuración del sistema; la irradiación incide sobre la superficie de los módulos fotovoltaicos. Los módulos fotovoltaicos generan una potencia W_{ph}, que impulsa la bomba de corriente continua. La bomba hidráulica tiene una potencia hidráulica W_p, trabaja a presión P_s y entrega un caudal Q_s. Los efectos de fricción y filtración generan pérdidas energéticas afectando principalmente la presión, por lo cual se forma una presión P_e. La nueva potencia hidráulica suministra energía a las partículas que están siendo retenidas por una membrana semipermeable, algunas partículas absorben energía y permiten la separación de las misma. El caudal de alimentación Q_s divide en el caudal de permeado Q_p y el caudal de rechazo Q_d, ambos con una concentración de sales de permeado y rechazo C_p y C_d respectivamente

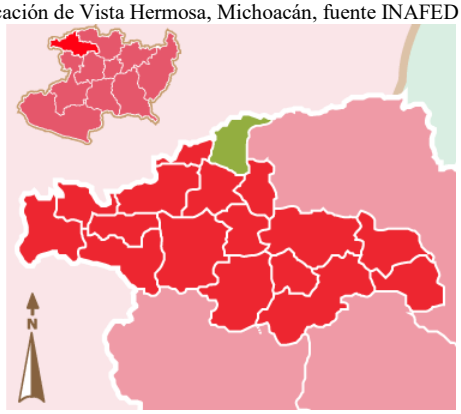
Fig. 1. Sistema de nanofiltración.



A. *Ubicación*

La localidad de estudio que se considera es Vista Hermosa, Michoacán, (20.270059 N, 102.468690 W). Como se muestra en la Fig. 2, la ciudad de Vista hermosa, limita al norte con el estado de Jalisco, al este con Briseñas a 166 *km* de Morelia, Michoacán. El clima se considera templado con lluvias en verano, con temperaturas entre los 11 - 28 °*C*. La superficie de siembra es de 217 hectáreas aproximadamente. El cultivo principal es el maíz, trigo, cebada, garbanzo, chile jalapeño entre otros [15]. El agua de riego se ubica en la cercanía de la cuenca Briseñas-Yurecuaro, con salinidad de 1609 STD [16].

Fig. 2. Ubicación de Vista Hermosa, Michoacán, fuente INAFED

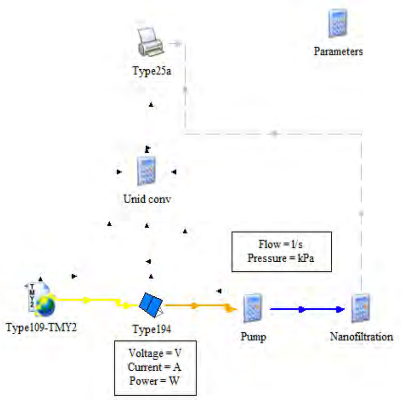


III. Simulación

La simulación se realiza en TRNSYS® 18, empleando datos climatológicos de un año típico. Los datos climatológicos se obtienen mediante Meteornorm® 7.3. El programa se estructura en cuatro pasos, en el primero, los datos estadísticos del comportamiento meteorológico en la zona de estudio se suministran, para posteriormente ser agregados en el *Type109-TMY2*. Los resultados obtenidos se suministran al *Type194*, empleado para simular el comportamiento de los módulos fotovoltaicos. El *Type194* simula a partir del punto máximo de potencia, estos resultados se direccionar a la bomba *Pump*. El *Type pump* y *nonofiltration* se programan con las ecuaciones ajustadas de datos experimentales de acuerdo a [7]. En

Fig. **3** se muestra el programa de simulación.

Fig. 3. Configuración de programa de simulación en TRNSYS.



A. *Modelos aplicados*

En la Tabla 1 Tabla 1 Modelos empleadosse muestran los modelos y los ajustes experimentales realizados para la simulación.

Tabla 1 Modelos empleados

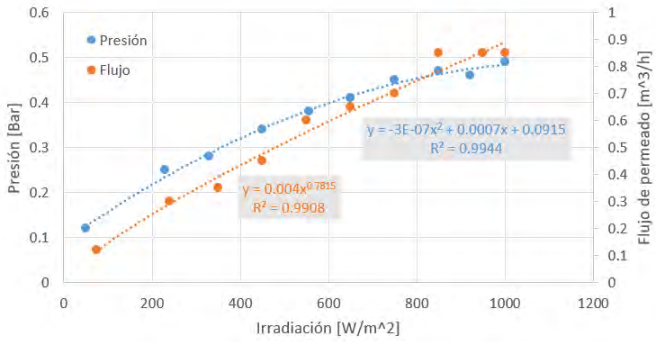
Fenómeno	Modelo matemático empleado
Solar	***Modelo de Pérez***
Presión	***Mediante ajuste de curvas de datos experimentales*** *Fig. 4*
Permeado	***Mediante ajuste de curvas de datos experimentales*** *Fig. 4*
Retención	***Mediante ajuste de curvas de datos experimentales*** *Fig. 5*
Energía especifica	***Mediante ajuste de curvas de datos experimentales*** *Fig. 5*

La presión de operación se determina con un ajuste de curvas, como se muestra en la ecuación (1), donde se observó que $R^2=0.9944$. El flujo de permeado se representa con la ecuación (2) con $R^2=0.9908$, como se muestra en la Fig. 4.

$$P = -3x10^{-07}G^2 + 7x10^{-04}G + 0.0915 \qquad (1)$$

$$Q_p = 0.004G^{0.7815} \qquad (2)$$

Fig. 4. Presión y flujo de permeado vs irradiación.

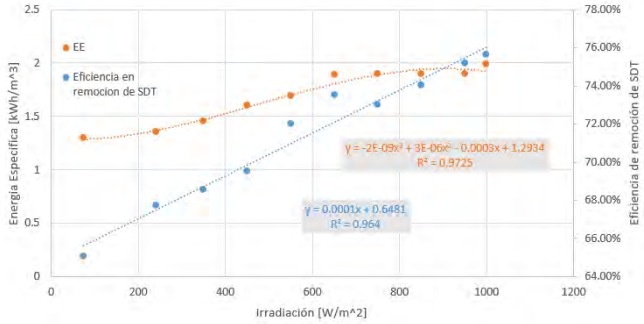


En la Fig. 5 se grafica el ajuste de curvas de la energía especifica (EE) y la eficiencia de remoción (η_r), de acuerdo a las ecuaciones 3 y 4 respectivamente. Las constantes de correlación para cada caso fueron de *0.9725* y de 0.9640, respectivamente.

$$EE = -2x10^{-09}G^3 + 3x10^{-06}G^2 + 3x10^{-4}G + 1.2934 \quad (3)$$

$$\eta_r = 0.0001G + 0.6481 \quad (4)$$

Fig. 5 Energia especifica, eficiencia de remoción de SDT Vs irradiación



B. Validación

Los resultados de la presión de trabajo, el permeado, la energía específica y los SDT del permeado se comparan con los reportados en [7]. En la Tabla 2 se muestra el comparativo, donde se muestra que el permeado y la energía especifica mostraron diferencias del 2.72% y del 11.86%, respectivamente, que se consideran adecuadas.

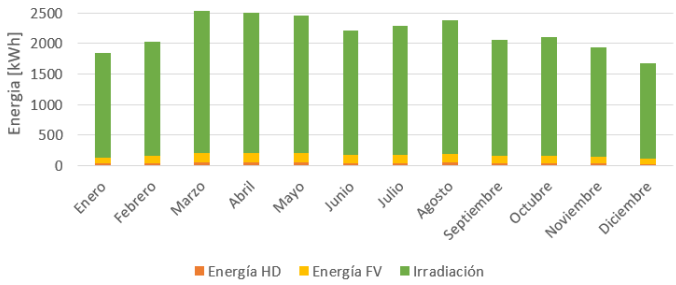
Tabla 2. Validación del programa.

Información	*Irradiación [kW/m²]-año*	*Presión [Bar]*	*Permeado [m³/dia]*	*EE [kWh/m^3]*	*SDT [mg/l]*
Jassón et al.	*6.30*	*0.49*	*3.20*	*1.94*	*545.46*
Calculado	*6.36*	*0.47*	*3.11*	*2.17*	*584.88*
Diferencia %	***1.02 %***	***4.08 %***	***2.72 %***	***11.86 %***	***7.23 %***

IV. Resultados

En la Fig. 6 se muestra el comportamiento energético solar de Vista Hermosa, Michoacán, de irradiación solar, la energía generada por los módulos fotovoltaicos y la energía generada por la bomba hidráulica. La gráfica muestra un comportamiento estable a lo largo de los meses del año, los días lluviosos en los meses de verano disminuyen el recurso. El potencial solar promedio diario fue de 6.03 kW/m^2.

Fig. 6. Energía suministrada al sistema.



En la Tabla 3 se muestra que, en promedio diario, la irradiación fue de 80.22 *kWh-día*, la generación fotovoltaica de 6.03 *kWh-día*, que representa una eficiencia fotovoltaica promedio diario de 7.52%. De este porcentaje, solo el 67.25% es energía útil, por falta de potencia o exceso por la insolación, deján con 3.89 *kWh-día*. Lo que significa que la eficiencia real del sistema fotovoltaico es de 4.85%. La energía que se suministrada al proceso de permeado es de 1.55 *kWh-día* trabajando con un 1.94% de energía para el permeado.

Tabla 3. Empleo y captación de la energía.

Tipo de energía	Resultados	Eficiencia
Irradiación de campo solar	***80.22 kWh –día***	
Energía Fotovoltaica generada	***6.03 kWh –día***	***7.52%***
Energía Fotovoltaica útil	***3.89 kWh –día***	***4.85%***
Energía Hidráulica generada	***1.55 kWh –día***	***1.94%***

La bomba hidráulica suministra a una presión de 0.69 *bar*, entregando como resultado un permeado diario de 3.81 $m^3/día$ a un ritmo de 0.78 m^3/h promedio durante un aproximado de 4.8 *hr* teniendo como resultado 2.18 kWh/m^3 de gasto energético respecto a la energía fotovoltaica generada. La concentración de sales de 1609 de *SDT* con la que entró al sistema se redujo de 428.74 de *SDT*, como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4 Permeado y energía especifica

	Resultados
Permeado promedio	***0.78 m³/h***
Salinidad	***428.74 mg/l***
Permeado diario	***3.81 m³/día***
Energía especifica	***2.18 kWh/m³***

V. Conclusiones

En los resultados se observa que el agua permeada presenta 428.74 *SDT*, el agua cruda pasó de la categoría moderadamente salino a permeado de baja salinidad, permitiendo su uso para el cultivo de varios productos agrícolas como lo son la uva, la papa, el maíz, el tomate y el pepino de acuerdo al departamento de desarrollo regional e industrias primarias del gobierno de Australia [17]. También, se observa que es posible remover el 73% de la salinidad, obteniendo agua de calidad, para el cultivo. Es de observar que uno de los recursos de mayor producción para esta zona es el maíz permitiendo así el uso de esta agua, con sus correspondientes tratamientos para su riego. De acuerdo al intervalo de energía especifica que se reporta en el tratamiento de agua, la planta de nanofiltración permite el tratamiento de agua salobre de manera competitiva.

VI. Agradecimientos

Los autores agradecen ampliamente al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico para hacer realidad este proyecto.

VII. Referencias bibliográficas

[1] WWAP (United Nations World Water Assessment Programme), "The United Nations World Water Development Report 2018: Nature-based Solutions.," Paris, 2018.

[2] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales; Comisión Nacional del Agua, "Estadísticas del Agua en México, Edición 2016," p. 282, 2016.

[3] D. Zarzo and D. Prats, "Desalination and energy consumption. What can we expect in the near future?," *Desalination*, vol. 427, no. October 2017, pp. 1–9, 2018.

[4] H. Sharon and K. S. Reddy, "A review of solar energy driven

desalination technologies," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 41, pp. 1080–1118, 2015.

[5] J. H. Reif and W. Alhalabi, "Solar-thermal powered desalination: Its significant challenges and potential," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 48, pp. 152–165, Aug. 2015.

[6] M. A. Abdel-Fatah, "Nanofiltration systems and applications in wastewater treatment: Review article," *Ain Shams Eng. J.*, vol. 9, no. 4, pp. 3077–3092, 2018.

[7] J. J. Flores-Prieto, J. J. Ramírez-Luna, C. Calderón-Mólgora, E. Delgado-Quezada, and A. De Jesús Morales-García, "Tratamiento de agua salobre mediante nanofiltración solar a baja presión para irrigación," *Tecnol. y Ciencias del Agua*, vol. 6, no. 6, pp. 5–17, 2015.

[8] O. Labban, C. Liu, T. H. Chong, and J. H. Lienhard V, "Fundamentals of low-pressure nanofiltration: Membrane characterization, modeling, and understanding the multi-ionic interactions in water softening," *J. Memb. Sci.*, vol. 521, pp. 18–32, 2017.

[9] D. Fierro, A. Boschetti-de-Fierro, and V. Abetz, "The solution-diffusion with imperfections model as a method to understand organic solvent nanofiltration of multicomponent systems," *J. Memb. Sci.*, vol. 413–414, pp. 91–101, 2012.

[10] N. García-Martín, V. Silva, F. J. Carmona, L. Palacio, A. Hernández, and P. Prádanos, "Pore size analysis from retention of neutral solutes through nanofiltration membranes. The contribution of concentration-polarization," *Desalination*, vol. 344, pp. 1–11, 2014.

[11] M. A. Alghoul *et al.*, "Design and experimental performance of brackish water reverse osmosis desalination unit powered by 2 kW photovoltaic system," *Renew. Energy*, vol. 93, pp. 101–114, 2016.

[12] A. Alsheghri, S. A. Sharief, S. Rabbani, and N. Z. Aitzhan, "Design and Cost Analysis of a Solar Photovoltaic Powered Reverse Osmosis Plant for Masdar Institute," *Energy Procedia*, vol. 75, pp. 319–324, 2015.

[13] A. M. Bilton, L. C. Kelley, and S. Dubowsky, "Photovoltaic reverse osmosis — Feasibility and a pathway to develop technology," *Desalin. Water Treat.*, vol. 31, no. 1–3, pp. 24–34, 2011.

[14] H. J. Oh, T. M. Hwang, and S. Lee, "A simplified simulation model of RO systems for seawater desalination," *Desalination*, vol. 238, no. 1–3, pp. 128–139, 2009.

[15] SIAP, "Estadística de Producción Agrícola," *Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera*, 2018. [Online]. Available: http://infosiap.siap.gob.mx/gobmx/datosAbiertos.php. [Accessed: 19-Aug-2019].

[16] CONAGUA, "Sistema Nacional de Información del Agua," *Comisión Nacional del Agua*, 2018. [Online]. Available: http://sina.conagua.gob.mx/sina/index.php. [Accessed: 13-Feb-2019].

[17] N. Lantzke, T. Calder, and J. Burt, "Water salinity and plant irrigation," *Western Australia Department of Agriculture and Food*, 2019. [Online]. Available: https://www.agric.wa.gov.au/fruit/water-salinity-and-plant-irrigation. [Accessed: 13-Aug-2019].

Análisis de eficiencia energética en una granja de producción acuícola

C.A. Sánchez-Ramos, D.J. Jiménez-Rodríguez,
C. J. Ruiz-Rodríguez, F.J. Márquez-Rocha
Instituto Politécnico Nacional
Centro Regional para la Producción Más Limpia,
Unidad Tabasco
Cunduacán, Tabasco, México
fjmrocha97@gmail.com

A.I. Flores-Vela
Instituto Politécnico Nacional
Centro Mexicano para la Producción más Limpia
Ciudad de México, México
afloresv@ipn.mx

***Resumen*—Se analizó la calidad del suministro y la demanda de energía eléctrica con base al consumo de oxígeno requerido, en una granja acuícola del estado de Tabasco. Las granjas acuícolas requieren energía eléctrica para suministrar aire a los cultivos, un parámetro importante para mejorar la productividad, sin embargo, el suministro de energía en ocasiones no está disponible o el voltaje es inadecuado. Para determinar la cantidad y calidad de la energía suministrada, se realizó un estudio de eficiencia energética para los cultivos de tilapia (*Oreochromis niloticus*) y camarón (*Litopeneus vannamei*). Se utilizó un equipo analizador de redes, conectado entre 4-7 días en el cultivo de Tilapia de 200 a 300 g de peso y de camarón de 5-7 g de peso; se determinó la calidad de la energía, la distribución de cargas y temperatura de calentamiento de aireadores y bombeo, así como, la distribución de aire suministrado por los impulsores tipo paleta en los estanques de camarón de 2 hectáreas. Los equipos de mayor consumo de energía fueron los de aireación y bombeo, con un 98% del consumo total; el horario nocturno es crítico para los sistemas de producción, debido a la actividad metabólica propia del sistema. El voltaje de línea que recibe la granja es inadecuado, dado que la normatividad establece que el voltaje suministrado debe ser ±10% de 220 volts; sin embargo, esta instalación recibe un voltaje promedio de 178 volts, presentando valores mínimos de las 18:00 a las 9:00 horas. El análisis termográfico confirmó que la eficiencia de operación y la vida útil de los equipos se ve reducida, e incluso en algunos casos imposibilita su operación. Se analizó el requerimiento energético, correlacionando su demanda con la biomasa en el cultivo por tipo de organismo. Es posible implementar sistemas híbridos para suplementar energía a estos procesos.**

***Keywords*—Suministro de energía; Indicador energético; Demanda de energía; Granja acuicola.**

I. Introducción

La fuente de energía es una de las principales desventajas para la acuicultura, pero es altamente necesaria para los sistemas de cultivo, a medida que es más intensivo es mayor la demanda. Los sistemas acuícolas económicamente y ambientalmente sustentables cuantifican todas las fuentes energéticas [1].

La acuicultura es una de las mejores técnicas ideadas por el hombre para producir alimentos y aprovechar los recursos acuáticos. Se está desarrollando para sumarse a la pesca y complementarla [2]. La actividad acuícola está creciendo rápidamente en todo el mundo debido a la acción combinada de un fuerte aumento de la demanda de los productos pesqueros y el agotamiento de las poblaciones de peces en los océanos [3]. En el ámbito económico, la acuicultura representa una actividad de gran importancia, ya que constituye una fuente de empleo y una fuente de divisas.

En México la acuicultura es una de las actividades con mayor potencial y desarrollo en los últimos años; la cual arroja beneficios sociales y económicos que se traducen en una fuente de alimentación para la población, con elevado valor nutricional y costos accesibles. No obstante, este desarrollo ha sido insuficiente. Aproximadamente el 80% de los cultivos que se desarrollan en el país son de tipo extensivo y con rendimiento bajo [4].

Para mejorar el rendimiento de los cultivos acuícolas es necesario emplear tecnologías de aireación y recirculación del agua, garantizando las necesidades de oxígeno disuelto de los organismos acuáticos e incrementando la producción; el uso de estas tecnologías trae consigo el incremento de los costos energéticos de operación, ya que las necesidades energéticas son mayores.

Para mantener la competitividad y la rentabilidad de una granja acuícola es necesario reducir costos, sin embargo, esta reducción no debe afectar la calidad del producto ni la producción, por ello una de las formas de reducir costos sin tener consecuencias es incrementar la eficiencia energética de los equipos eléctricos que se encuentran operando en la instalación.

En las grandes instalaciones acuícolas se debe tener en cuenta que una de las variables de mayor importancia es el elevado consumo energético que se requiere para mantenerlas. El ahorro de energía que se puede conseguir podría ayudar a reducir los costos e incrementar la rentabilidad de la instalación acuícola y también permitir mitigar los efectos ambientales generados por la actividad productiva [5].

La eficiencia energética como afirma [6] es una medida fundamental para mantener un crecimiento saludable en las empresas a través de instalaciones más eficientes. También nos permite dar respuesta a cuatro grandes retos del sector energético mundial: el cambio climático, la calidad y seguridad del

suministro, la evolución de los mercados y la disponibilidad de las fuentes de energía [7].

Una gran cantidad de ahorro de energía se puede obtener de las prácticas aplicadas en el día a día en la forma de operación y uso de equipos. La energía es algo que se puede gestionar, al hacerlo, se obtiene reducción de costos y el incremento de la competitividad [8].

En México durante el año 2017 la producción acuícola y pesquera alcanzo 1.8 millones de toneladas, con un valor de 38 mil millones de pesos, siendo el sector con mayor crecimiento (7%) entre las actividades agroalimentarias [9]. La actividad acuícola del país durante el 2017 alcanzó una producción de 393,000 toneladas. En el contexto internacional México se ubica en el lugar número 17 en producción pesquera y el 24 en producción acuícola. De forma específica el país ocupa el tercer lugar como productor de pulpo; cuarto en atún; séptimo en camarón, y séptimo en sardina; y a nivel nacional las principales especies por volumen fueron sardina, camarón, mojarra, túnidos y anchoveta [10].

En Tabasco la acuicultura es una actividad productiva muy importante que ha permitido el desarrollo de granjas acuícolas en zonas rurales del estado, donde durante el año 2017 se tuvo una producción acuícola y pesquera de 53,004 toneladas [11].

Un factor limitante en la acuicultura es la concentración de oxígeno disuelto en los estanques: Concentraciones de <0.3 ppm pueden causar muerte de camarones y peces, 1.0 ppm causa anoxia, 2.0 ppm los camarones no crecen, 3.0 ppm crecen lento, 4.0 ppm crecen normalmente, >5.0 ppm crecen saludables y rápido. La concentración de oxígeno disuelto cambia por varias razones, como la profundidad de estanque, calidad del agua, geometría del estanque, acomodo de inyectores de aire, impulsores de agua, carga de biomasa (peces o camarones), microalgas otros microorganismos, día o noche, etc. El suministro y distribución de aire es importante para la hidrodinámica del sistema, Fig. 1 [12].

Aunado a este conjunto de factores, se han detectado fallas en el suministro de energía, en muchas ocasiones debido a la lejanía de la ubicación geográfica de las granjas; debido a esto, es necesario identificar áreas de mejora y desarrollar alternativas tecnológicas para mejorar la eficiencia energética en las instalaciones acuícolas y para el uso de fuentes de energía limpia.

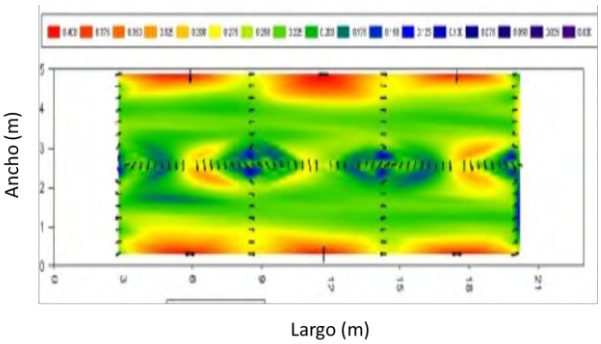


Fig. 1. Hidrodinámica de estanques utilizando impulsores para aireación.

II. Materiales y Métodos

Para la identificación de áreas de oportunidad y el desarrollo de opciones de mejora se realizó un Diagnostico de Eficiencia Energética (DEE) en las instalaciones de una granja acuícola con coordenadas 18°17'47.5''N/93°41'32.5''W, ubicada en la Ranchería Azucena 3ra. Secc. Cárdenas, Tabasco, Fig. 2.

Fig. 2. Vista Google de las instalaciones acuícolas.

El DEE fue realizado de acuerdo a la metodología de la Comisión Nacional para el Uso Eficiente de la Energía (CONUEE) [13]. Cabe señalar que, aunque el procedimiento de la CONUEE, menciona que fue desarrollado para inmuebles, él procedimiento a seguir para la elaboración de un diagnóstico de eficiencia energética es similar para diferentes tipos de instalaciones, teniendo sólo algunas variaciones dependiendo de los equipos existentes en la instalación y las mediciones a realizar, por lo que es posible su adaptación.

La elaboración de un DEE incluye un conjunto de técnicas para determinar el grado de eficiencia con la que es utilizada la energía [14] en los procesos y equipos consumidores de energía, y a partir de éste, se detectan oportunidades de mejora en las instalaciones eléctricas y procesos correspondientes. El DEE debe considerar los factores como la relación consumo-producción, o sea, indicadores energéticos que reflejen los verdaderos costos energéticos por unidad de producción [15]. También se emplearon técnicas de investigación bibliográfica y documental para obtener información referente al marco teórico y estado de la técnica de la eficiencia energética en granjas acuícolas.

El procedimiento seguido para la realización de DEE es el siguiente:

1. Recopilación de información

En este primer punto de la metodología se elaboró la estrategia de trabajo para analizar los principales consumidores de energía eléctrica y térmica de la instalación a evaluar. Por lo tanto, se solicitó al personal de la granja acuícola información de sus instalaciones: facturas y/o recibos de consumos energéticos (electricidad, agua y combustibles) de por lo menos un año y registros de la producción de forma mensual (cantidad de biomasa producida por periodo de tiempo); también, se solicitó información general de la empresa, como: número de empleados, turnos de trabajo y días de operación al año.

Adicionalmente, se solicitaron las especificaciones técnicas de los sistemas consumidores de energía (iluminación, bombeo,

sistemas de aireación, etc.) entre ellas: tipo de tecnología, antigüedad promedio, capacidad, potencias, formas y tiempos de operación. Con la información anterior, se procedió a identificar preliminarmente las áreas de oportunidad de ahorro de energía; asimismo, se preparó un plan de trabajo para visitar las instalaciones y recolectar información adicional de los sistemas de mayor consumo.

2. Recorrido por las instalaciones y mediciones

Durante las visitas se realizaron recorridos para inspeccionar los equipos, obtener la información e identificar áreas de oportunidad.

Se realizaron mediciones en el interruptor general de la granja de producción acuícola, con la finalidad de identificar el perfil de carga de la instalación, la calidad de suministro eléctrico, consumo de energía, factor de potencia, entre otras variables eléctricas, para ello, se utilizó un equipo analizador de redes trifásico marca AEMC modelo 8335.

Se utilizaron amperímetros de gancho marca Extech modelo MA-410, para realizar mediciones puntuales de parámetros eléctricos de los centros de carga que alimentan a los equipos eléctricos en la granja acuícola.

Para conocer el estado operativo de los equipos eléctricos de la instalación, como bombas de recirculación de agua, aireadores, equipos de control, conductores eléctricos, etc., se realizó un análisis termográfico con una cámara marca FLIR modelo E60. Este análisis predictivo permite identificar potenciales de falla en la operación y necesidades de mantenimiento.

El estudio se complementó con medición in situ del oxígeno disuelto en los estanques utilizando un medidor de oxígeno marca IonSens.

3. Análisis de información y desarrollo de oportunidades

En esta etapa se analizó el comportamiento histórico del consumo de energía eléctrica y su relación con la producción de biomasa, esto permitió la generación de indicadores energéticos para el monitoreo del desempeño. La evaluación y control de la eficiencia energética requiere de los indicadores energéticos, los cuales reflejan los resultados alcanzados a nivel energético [16], para evaluar oportunidades de mejora y dar seguimiento a las medidas que se implementen para mejorar la eficiencia energética de la instalación y con ello reducir el consumo de energía.

III. Resultados y discusión

Derivado del censo de cargas de los equipos que están en operación en la granja acuícola, se obtuvo la Fig. 3, donde se aprecia el porcentaje de la demanda eléctrica total que aporta cada uno de los sistemas, siendo el sistema de bombeo de los estanques de camarón el de mayor aporte con 54% de la demanda total, mientras que el grupo de equipos de sistema de iluminación y misceláneos aporta sólo el 3% a la carga total.

Respecto al consumo de energía eléctrica, en la Fig. 4, se puede apreciar los porcentajes de distribución, el sistema de bombeo que recircula el agua de los estanques de camarón es el de mayor consumo energético con el 47% del total de la energía eléctrica utilizada en la granja acuícola, seguido de los sistemas de aireación de los estanques de camarón con el 28%.

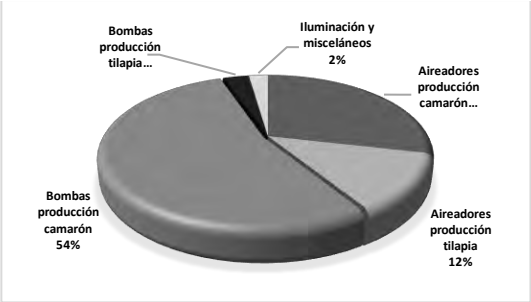


Fig. 3. Distribución de la demanda eléctrica (kW) de los equipos.

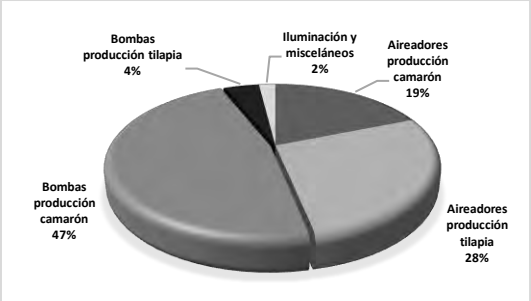


Fig. 4. Distribución del consumo de energía (kWh) de los equipos.

En la Fig. 5 se aprecia la relación que existe entre el consumo de energía y la producción mensual de biomasa, se observa que existe cierta correspondencia en el comportamiento entre la energía eléctrica consumida y la producción de biomasa, en la mayor parte de los meses si incrementa la producción incrementa el consumo energético, también se puede notar que tanto la producción de biomasa como el consumo energético no incrementan ni disminuyen de forma proporcional, puesto que en el mes de noviembre se obtuvo la producción máxima de biomasa de 14 toneladas mientras que el consumo energético fue 11,550 kWh, sin embargo, en octubre se tuvo casi el mismo consumo de energía con sólo 3.8 toneladas de biomasa. La mínima producción se obtuvo durante el mes de septiembre con únicamente 0.5 toneladas y un consumo energético de 3,344 kWh.

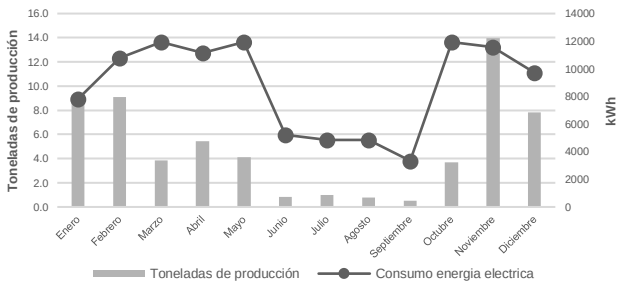


Fig. 5. Grafica de consumo eléctrico y producción de biomasa 2017.

En la Fig. 6 se observa una gráfica de dispersión entre el consumo de energía y la producción de biomasa, de acuerdo al coeficiente de determinación R^2=0.74, existe una cierta asociación entre la producción de biomasa y el consumo de energía eléctrica, se aprecia en la curva de potencial que entre mayor sea la producción mayor será el consumo energético; los puntos mostrados debajo de la curva resultan ser los periodos menos eficientes debido a que reflejan un alto consumo energético con una producción menor, mientras que los puntos observados por arriba de la curva de potencial de producción vs consumo energético, reflejan periodos donde el aprovechamiento de la energía eléctrica fue mayor debido a que la producción en esos periodos fue más elevada, por tanto son periodos altamente productivos.

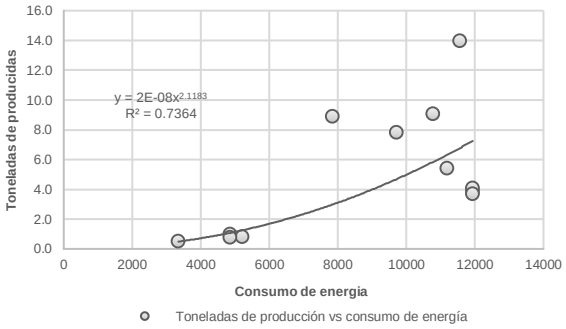


Fig. 6. Grafica de dispersión del consumo eléctrico y producción de biomasa 2017.

Derivado de los recorridos realizados y el análisis de la información recolectada se encontraron áreas de oportunidad para mejorar la eficiencia energética y disminuir el consumo de energía. En la Fig. 7 se representa mediante un diagrama de Ishikawa o causa-efecto las principales deficiencias encontradas en las instalaciones, cabe destacar que para mostrar un panorama general de las deficiencias principales en las granjas acuícolas se complementó el diagrama de acuerdo a los resultados obtenidos en estudios energéticos de instalaciones acuícolas realizados por [5] y [17].

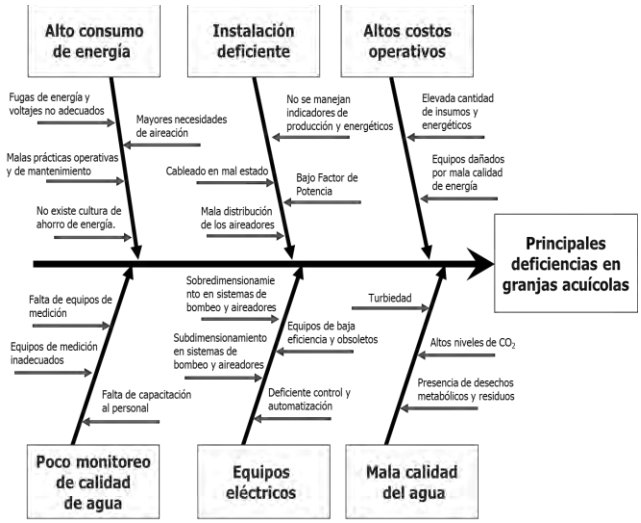


Fig. 7. Principales causas de deficiencia en instalaciones acuícolas.

Se realizaron termografías a algunos equipos que se encuentran actualmente operativos en la granja acuícola; en la Fig. 8, se muestra una termografía realizada a un blower que proporciona oxígeno a 2 tinas de crianza. Las tres áreas de análisis seleccionadas indican una diferencia de temperatura de: 11.7 °C, 16.2 °C y 12.5 °C, promediando 13.5 °C, que de acuerdo a la norma ANSI/NETA ATS-2017, la relevancia de la posible falla es leve con tendencia a grave, por lo que se debe dar seguimiento. El incremento de temperatura se debe a que el motor opera con un voltaje bajo y, además, desbalanceado. La mala calidad de energía hace que este y otros equipos operen con baja eficiencia, teniendo sobrecalentamientos que a la larga podrían generar fallos.

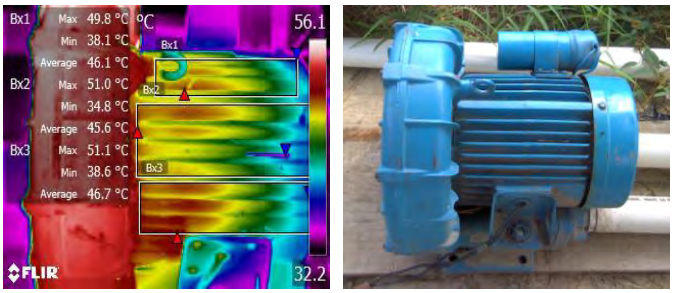


Fig. 8. Termografía del blower.

En la Fig. 9 se muestra el perfil de voltaje de línea (U) de la instalación, se observa que los niveles de voltaje son menores al rango mínimo permitido para el suministro de energía de 10% del voltaje de línea 220 volts (198 volts), siendo los valores U1=164.6 volts, U2=178.6 volts y U3=170.4 volts.

A continuación, se presentan las áreas de oportunidad identificadas mediante el desarrollo de este proyecto:

Disminuir la caída de voltaje de la instalación

Se identificó que existen problemas de bajo voltaje en la instalación, esto ha provocado fallas en los equipos de la dejándolos inclusive fuera de servicio, el voltaje al que operan los equipos debe ser el mismo que se indica en sus datos de placa, en motores y bombas las variaciones de voltaje tienen consecuencias como: operación con baja eficiencia energética, incremento de la corriente eléctrica, sobrecalentamiento en el bobinado, reducción de la vida útil del equipo, variación de la carga entregada (flujo de agua, oxigeno, etc.). De acuerdo a las mediciones eléctricas realizadas, el voltaje promedio de las 3 líneas es 171.2 volts, el cual es 22% menor que el voltaje de 220 volts que la empresa suministradora de energía eléctrica debe proveer.

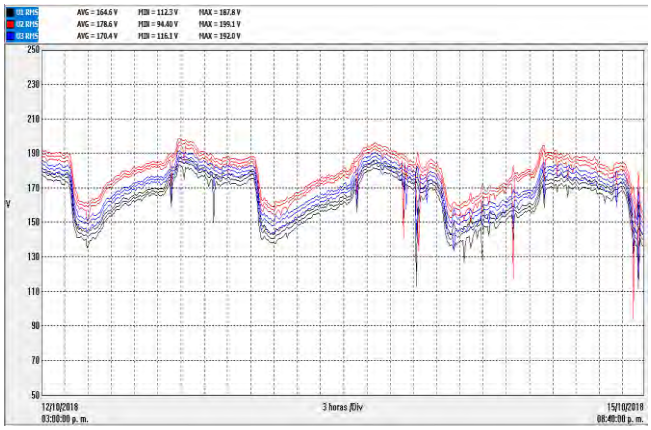


Fig. 9. medición continua del Perfil de voltaje de línea obtenido con analizador de redes trifásico.

En este caso es imperativo corregir el suministro del voltaje adecuado, basándose en el Reglamento de la Ley del Servicio Público de Energía Eléctrica en su capítulo V, del suministro y la venta de energía eléctrica, artículo 18 donde se señala que "*El suministrador deberá ofrecer y mantener el servicio en forma de corriente alterna en una, dos o tres fases, a las tensiones alta, media y baja, disponibles en la zona de que se trate, observando lo siguiente:*

- *Que la frecuencia sea de 60 Hertz, con una tolerancia de 0.8 %, en más o en menos, y*
- *Que las tolerancias en el voltaje de alta, media o baja tensión no excedan de 10% en más o en menos y tiendan a reducirse progresivamente*".

Con el nivel actual de voltaje suministrado, la eficiencia energética de los motores que mueven a los aireadores y bombas se reduce en aproximadamente 5%, incrementando el consumo de energía eléctrica de estos equipos.

Realizando cálculos de ahorro se obtuvo que si los equipos operaran con el voltaje óptimo se obtendría un ahorro anual en consumo de energía y en costo de facturación de 8,548 kWh y $32,481 pesos.

Como complemento, se deberá verificar que los interruptores y protecciones se encuentren en estado óptimo, verificar que las conexiones y terminales no estén sueltas o flojas; así mismo, para que el voltaje sea el adecuado, cuando son tramos de grandes distancias, se recomienda sobredimensionar el cableado para asegurar un correcto funcionamiento.

Instalar un sistema híbrido solar-generador diésel

La granja acuícola presenta problemas de continuidad de operación, ya que diariamente el voltaje que reciben es bajo y, en el horario de las 18:00 a las 8:00 horas, este disminuye a valores mínimos, impidiendo la operación de los aireadores, tanto en los estanques de tilapia, como de camarón, derivando en una disminución en la producción por mortandad de organismos y también que el producto final no tenga las medidas y pesos aceptables para el mercado.

Para solventar el problema energético de la granja acuícola se propone un sistema híbrido fósil-renovable, este sistema servirá como respaldo de energía cuando el suministro eléctrico falle o sea deficiente. Un sistema híbrido es aquel que emplea dos o más fuentes energéticas diferentes para la generación de electricidad.

Esta configuración permite que la demanda eléctrica sea abastecida por fuentes renovables, de forma que el generador eléctrico de combustión interna solo es utilizado cuando se tienen picos de mayor potencia, cuando la energía almacenada en baterías se agota o en momentos en que el recurso renovable no esté disponible. Por otro lado, con este sistema se consigue reducir el tiempo de operación del generador y un ahorro de combustible, así se consigue una mayor eficiencia global y una operación más económica.

Se propone un sistema híbrido de configuración conmutada, también llamado interruptor de transferencia, permite la operación ya sea con el generador eléctrico o el inversor fotovoltaico, pero no de forma conjunta. El sistema cuenta con un banco de baterías que puede ser recargada por el generador eléctrico o bien por el sistema fotovoltaico. La carga eléctrica de la granja acuícola podrá abastecerse de forma parcial con la energía almacenada en las baterías, captada por los paneles eléctricos durante el día, el generador electrico entrará en operación sólo después de que la energía de las baterías se agote. El sistema propuesto se muestra en forma de diagrama en la Fig. 10.

El sistema híbrido estaría conformado por un sistema fotovoltaico de 25 kW pico, donde la capacidad total de las baterías deberá ser capaz de almacenar 102 kWh de energía, complementado por un generador eléctrico AC de una capacidad calculada de 30 kVA. El sistema híbrido deberá proveer un total de 204 kWh de energía siendo la demanda eléctrica de los aireadores de estanques de tilapia y camarón de 26 kW. El 50% de la energía requerida en las horas críticas será suministrado por el sistema fotovoltaico mientras que el 50% restante deberá ser suministrado por el generador eléctrico.

Con esta medida se podrá incrementar la productividad de la granja acuícola, obteniendo un producto final con mejor peso y calidad, al mismo tiempo, se reducirán los fallos en los equipos por operación con bajo voltaje y mejorará la competitividad de la granja.

Sustitución del cable alimentador principal

El cable alimentador principal se encuentra recalentado, debido a las altas corrientes que fluyen como consecuencia del bajo voltaje recibido en la instalación, ya que cuando el voltaje disminuye la corriente eléctrica demandada por las cargas aumenta, produciendo pérdidas por calentamiento por efecto joule en el cableado, que de no corregirse podría tener problemas mayores.

Instalación de arrancadores de estado sólido

Para los sistemas de bombeo de mayor capacidad se identificó la necesidad de instalar arrancadores de estado sólido, estos dispositivos electrónicos de potencia ofrecen arranques de máquinas eléctricas suaves y progresivos, controlando la

corriente de entrada al momento del arranque y reduciendo tanto el desgaste mecánico como el eléctrico, teniendo el beneficio de no variar el voltaje de suministro de la instalación durante el arranque de estas cargas y mantener la demanda eléctrica controlada. No se recomienda arrancar varias cargas grandes de forma simultánea, siempre se deberá hacer de forma escalonada para evitar variaciones de voltaje e incremento instantáneo de la demanda eléctrica.

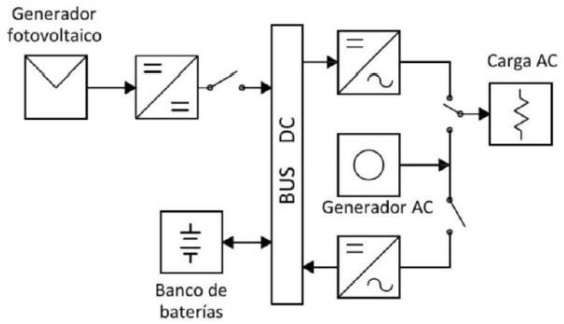


Fig. 10. Sistema híbrido de configuración conmutada.

Automatización del sistema de bombeo y aireación (blowers, inyección, paletas)

La automatización es el uso de sistemas de control y de tecnología informática para reducir la necesidad de la intervención humana en un proceso. Teniendo grandes ventajas como: incremento de la producción, mejora de la calidad de un producto, mayor control de un proceso, operación eficiente de un proceso, entre otras ventajas. La automatización de un proceso requiere de una elevada inversión inicial, sin embargo, con las mejoras de producción y operación que se obtengan la inversión se recuperará, dándole a la empresa una línea de producción con altos índices de ingresos.

Un sistema automatizado genera que la operación de los equipos sea de forma más precisa y con mayor eficiencia, ya que los arranques y paradas de los equipos están controlados por las variables críticas como la cantidad de oxígeno disuelto. Para llevar a cabo la automatización de una granja acuícola se necesitan diferentes dispositivos como PLC´s, módulos de expansión de entradas y salidas digitales y analógicas, contactores, botones de arranque y paro, sensores de oxígeno, interruptores de nivel, arrancadores suaves, entre otros [18].

Instalación de banco de capacitores para mejorar el factor de potencia

En el Fig. 11 se observa el comportamiento del factor de potencia de la instalación. El factor de potencia promedio de la instalación es 82.7%, dicho de otro modo, de la energía eléctrica que recibe la instalación sólo el 82.7% se convierte en trabajo útil, la empresa suministradora de energía eléctrica en México penaliza a los servicios de media tensión que tengan un factor de potencia por debajo del 90% mientras que bonifica a los servicios con factor mayor al 90%, el tener un bajo factor de potencia a parte de la penalización tiene como consecuencia: mayor flujo de corriente eléctrica en los conductores, pérdidas por calentamiento (efecto joule), sobrecalentamiento en los bobinados de motores, caída de voltaje, disminución de la eficiencia de operación en motores; por lo tanto, resulta necesario corregir el factor de potencia con bancos de capacitores dimensionados a la medida.

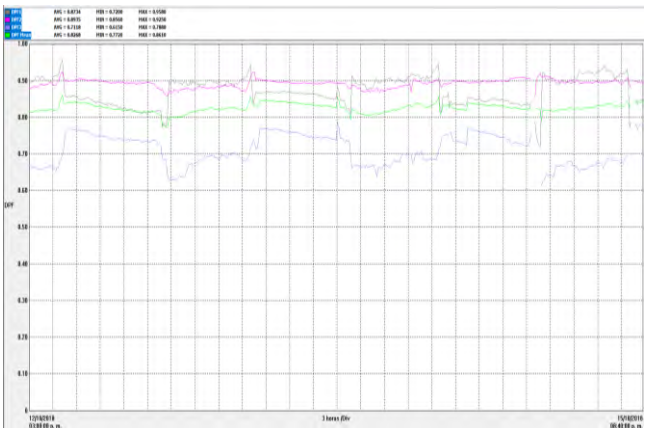


Fig. 11. Medición continua del factor de potencia obtenido con analizador de redes trifásico.

Implementar un programa de mantenimiento

Se identificó que no existe un programa de mantenimiento de los equipos que se encuentran en la granja acuícola, los equipos únicamente reciben mantenimiento correctivo cada vez que alguno de ellos sufre una avería, en algunos casos, los equipos se tienen que sustituir. Para mantener los equipos operando a su máxima eficiencia es necesario realizar mantenimiento preventivo e inspecciones periódicas dando prioridad a los equipos más críticos para el proceso productivo. En este caso, se deberá elaborar y aplicar un programa de mantenimiento preventivo.

Implementar indicadores

Para tener un mayor control del proceso productivo y los insumos utilizados es posible la implementación de indicadores los cuales son una herramienta importante para analizar interacciones entre variables relevantes como: la actividad económica y humana, el consumo de energía eléctrica y combustibles, alimentos, costos, cantidad de producción, etc. Para el caso de un indicador energético, además de proveer información sobre las tendencias respecto al consumo histórico de energía, puede ser utilizado en la modelización y la predicción de la demanda futura de energía [16].

En la

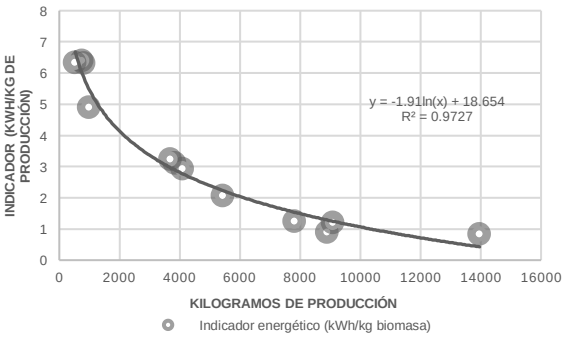


Fig. 12 se observa el comportamiento del indicador (kWh consumo/kg de producción) donde a menor valor del indicador, mayor será la producción, debido a que se está utilizando una menor cantidad de energía eléctrica (kWh) por kilogramo de producción.

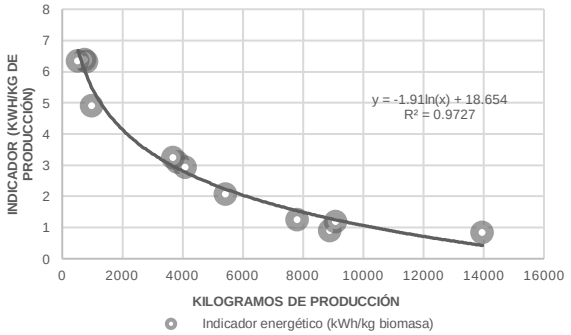


Fig. 12. Grafica de dispersión de indicador energético y kilogramos de producción 2017.

IV. Conclusiones

Mediante este estudio, se lograron identificar las problemáticas presentes en la granja acuícola, que afectan la operatividad de los equipos, la calidad y cantidad de producto final obtenido tanto de camarón como de tilapia, ya que la mortandad de estos organismos por deficiencia en los niveles de oxígeno disuelto en los estanques es elevada.

Los análisis eléctricos y termográficos realizados arrojaron como resultado que los niveles de voltaje que recibe la granja son inadecuados, esto provoca que los sistemas de aireación y bombeo operen con una eficiencia menor, corriente eléctrica mayor, calentamiento excesivo en los bobinados, reduciendo la vida útil de estos equipos.

Se identificó que el nivel de voltaje alcanza valores mínimos en los horarios de las 18:00 hasta las 8:00 horas, impidiendo a menudo la operación de los sistemas de aireación, periodo en que el oxígeno disuelto de los estanques cae a niveles mínimos y cuando es más necesario el uso de los sistemas de aireación.

Resulta necesaria la solución del bajo voltaje suministrado, tomando como referencia que además es una disposición del Reglamento de la Ley del Servicio Público de Energía Eléctrica en su capítulo V, del suministro y la venta de energía eléctrica. El que los equipos operen con voltajes adecuados podría suponer un ahorro de energía de 8,548 kWh, equivalentes a $32,481 pesos por año.

Adicionalmente, para garantizar el suministro de energía eléctrica a los aireadores en las horas más críticas, se propone un sistema híbrido de configuración conmutada utilizando dos fuentes de energía eléctrica, una consistente en un generador eléctrico de combustión interna de 30 KVA y otra por un sistema fotovoltaico de 25 kW pico y baterías, ambos sistemas operan de forma paralela mediante un interruptor de transferencia suministrando entre las dos fuentes 204 kWh de energía. El sistema fotovoltaico suministrara el 50% de la energía requerida y el generador el 50% restante. El sistema híbrido será de respaldo y entrará en operación sólo si el suministro de energía eléctrica de la red es insuficiente o está fuera de servicio por falla.

Es importante implementar medidas de mantenimiento a los equipos de la granja acuícola, ya que actualmente no se realiza mantenimiento preventivo; cuando existen fallas en los equipos se reparan o bien se sustituyen. Tener un programa de mantenimiento mejorará la eficiencia de operación de los equipos y reducirá los costos por adquisición de equipo nuevo.

Este trabajo sienta las bases del análisis sobre el uso potencial de los sistemas híbridos solar-diésel para el abastecimiento de granjas acuícolas, cuya factibilidad económica deberá ser analizada a detalle mediante estudios posteriores.

Los indicadores energéticos y de producción resultan importantes para poder dar seguimiento a las acciones correctivas que se implementen, los indicadores son cruciales para conocer que tan eficientemente opera una granja acuícola respecto al uso de energía, insumos y producción de camarón y tilapia.

Agradecimientos

Agradecemos a los productores de Camarón y Tilapia, Ing. Arturo Hernández y Sr. Oswaldo Ovando Carrillo por las facilidades dadas en sus granjas acuícolas.

Referencias

[1] M. Bandiola, O. Basurko, R. Piedrahita, P. Hundley y D. Mendiola, “Energy in recirculating aquaculture system (RAS): A review.,” Aquaculture Engineering., pp. 81: 57-70, 2018.

[2] CEDRSSA, “La acuacultura,” Centro de Estudios para el Desarrollo Rural Sustentable y la Soberania Alimentaria, pp. 2-4, 2015.

[3] SustainAqua, “A handbook for sustainable aquaculture,” Madrid, España, 2009.

[4] SAGARPA, “Situación actual de la acuacultura en Tabasco, problemática y perspectivas de desarrollo a través de la innovación tecnológica,” Secretaría de Agricultura, ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación, 2015.

[5] K. A. Obando, “Análisis y evaluación para la determinación de la eficiencia energética en una piscicultura. Tesis de Ingenieria,” Chile, Instituto de Acuicultura, 2013, pp. 5-6.

[6] D. Cicone, F. Correa, M. E. Morales y J. A. Baesso, “Atratividade financeira e tomada de decisão em projetos de eficiência energética,” Revista Brasileira de Energia, pp. v. 13, n. 2, p. 129 – 146, 2007.

[7] FENERCOM, “Guía de gestión energética en el sector hotelero,” Madrid, España: Fundación de la Energía de la Comunidad de Madrid, 2007.

[8] CONUEE/GIZ, “Manual para la Implementación de un Sistema de Gestión de la Energía,” Ciudad de Mexico, Mexico: Comisión Nacional para el Uso Eficiente de la Energía (CONUEE), en colaboración con Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH, 2016.

[9] CONAPESCA, “Comisión Nacional de Acuacultura y Pesca,” 2018. [En línea]. Available: https://www.gob.mx/conapesca/articulos/aumenta-en-2017-la-produccion-pesquera-y-acuicola-nacional-a-1-8-millones-de-toneladas-conapesca-152749.

[10] SAGARPA, “Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación,” 2018. [En línea]. Available: http://www.sagarpa.gob.mx/.

[11] SIAP, ”Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera,” 2017. [En línea]. Available: http://pesca.siap.gob.mx/produccion/.

[12] K. Stockton, C. Moffitt, J. Watten y B. Vinci, “Comparison of hydraulics and particle removal efficiencies in a mixed cell raceway and Burrows

pond rearing system," Aquacultural Engineering. , pp. 74: 52-61, 2016.

[13] CONUEE, "Comisión Nacional para el Uso Eficiente de la Energía," 2013. [En línea]. Available: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/92091/Guiainm2013.pdf.

[14] FIDE/CNEE, "Comision Nacional de Energía Eléctrica Guatemala," 2010. [En línea]. Available: http://www.cnee.gob.gt/EficienciaEnergetica/FIDE/001%20M%C3%B3dulo%20I%20(Diagn%C3%B3sticos%20Energ%C3%A9ticos).pdf

[15] C. Salazar, E. Olivera y J. R. Vidal, "La eficiencia energética como herramienta de gestión de costos," Revista del Instituto Internacional de Costos, pp. 50-51, 2012.

[16] IEA, "Indicadores de eficiencia energética: Bases esenciales para el establecimiento de políticas," Paris, Francia: International Energie Agency, 2015.

[17] I. Echemendía, A. Ortega y A. H. Borges, "Diagnóstico Energético y propuestas en la entidad "Induspir" de la empresa pesquera de Sancti Spiritus," Revista multitemática de desarrollo local y sostenibilidad Universidad Sancti Spiritus José Martí Pérez, pp. 3-15, 2015.

[18] J. A. García y M. Ramírez, "Automatización de la producción de tilapia. Tesis de Ingeniería", Distrito Federal, México: Instituto Politécnico Nacional, 2012.

Generación de biogás y biocarbono mediante la descomposición térmica de los desechos agroindustriales de mango

L.J. Hernández-Ramírez, M. Salinas-Sandoval, J.C. Hernández-Herrejón, G.J. López-Mercado.
Ingeniería en Energía
Universidad de la Ciénega del Estado de Michoacán de Ocampo
Sahuayo, Michoacán, México
e-mail: jannlopezm@gmail.com

L. Cajero-Zul, L.G. Guerrero-Ramírez
Ciencias exactas e Ingenierías
Universidad de Guadalajara
Guadalajara, Jalisco, México
e-mail: leo.jhr@hotmail.com

Resumen

La generación de desechos agroindustriales desde el procesamiento industrial del mango (*Mangifera Indica L),* tales como cáscara, semilla y hueso, presentan un impacto ambiental a nivel mundial. Por lo que en este trabajo se aprovecharon los desechos para la generación de biogás y biocarbono desde una descomposición térmica. Los desechos fueron llevados a un proceso de caracterización antes, durante y después de la combustión por medio de infrarrojo, microscopia de barrido, determinación de cenizas, análisis elemental y análisis termogravimétrico.

Los resultados del análisis termogravimétrico mostraron cambios significativos en las etapas de descomposición de cada desecho agroindustrial. En el caso de la cáscara de mango presentó su descomposición en tres etapas donde se llevaron a cabo la despolimerización y fragmentación de estructuras entre los 175 y 500 grados centígrados. Con respecto a las vibraciones identificadas en los infrarrojos, se presenció una mayor intensidad a 1013 cm^{-1} para la cáscara de mango lo cual fue atribuido a las vibraciones de estiramiento de –OH presentes en los polisacáridos. Agregando que la producción de biogás se vio fuertemente afectado por la presencia de cenizas, siendo el hueso la materia de mayor producción de biogás con un 98.73 por ciento.

Keywords: Combustión; Biogás; Biocarbono; Desechos Agroindustriales de mango.

I. INTRODUCCIÓN

El mango es uno de los frutos de mayor importancia en el mercado industrial de alimentos, esto se debe a la generación de diversos productos; tan sólo se ha reportado que el mango es la tercera fuente a nivel mundial para la producción de néctares y jugos [1]. A consecuencia de su procesamiento, el mango genera tres tipos de desechos agroindustriales, tales como la cáscara, hueso y semilla.

La cáscara de mango ha sido empleada para la obtención de furfural como un químico de alto valor agregado [2] y para la generación de un material como grafeno [3]. Por otro lado la semilla y hueso no han tenido un estudio para su aprovechamiento o uso como recurso energético, por lo que en este trabajo se propuso realizar un análisis comparativo de la producción de biogás y biocarbono a partir de una descomposición térmica de la cáscara, semilla y hueso de mango. Cabe mencionar que existen diversas descomposiciones térmicas, entre las que destacan la pirólisis, gasificación y combustión, esta última presenta la intervención de diversas variables como la rampa de calentamiento, temperaturas de análisis y cantidad de muestra a descomponerse.

II. METODOLOGÍA

En la Fig.1 se muestran las etapas a las que fueron llevadas los desechos agroindustriales de mango. La primera etapa consistió en la caracterización de la cáscara, hueso y semilla, donde se les determino la humedad relativa, cantidad de cenizas y un análisis elemental. Además se realizó la cuantificación de los azúcares presentes usando la metodología propuesta por ¨Standard protocolo of the National Renewable Energy Laboratoru (NREL) ¨.

La segunda etapa correspondió a una propuesta de diseño factorial, donde se manipularon tres factores: (1) temperatura, (2) rampa de calentamiento y (3) gramos de muestra. En la Tabla 1 son mostrados los niveles de cada efecto del diseño 2^3, donde los valores de temperatura propuestos fueron mediante los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico, Cabe mencionar que el diseño factorial fue aplicado para cada desecho agroindustrial propuesto en este estudio.

Por último, la tercera etapa se llevó a cabo el proceso de descomposición térmica donde se analizó y caracterizó la producción de biogás y biocarbono de 8 experimentos para la cáscara, 8 experimentos para la semilla y 8 experimentos para el hueso. Cabe mencionar que se realizó una réplica para cada experimento.

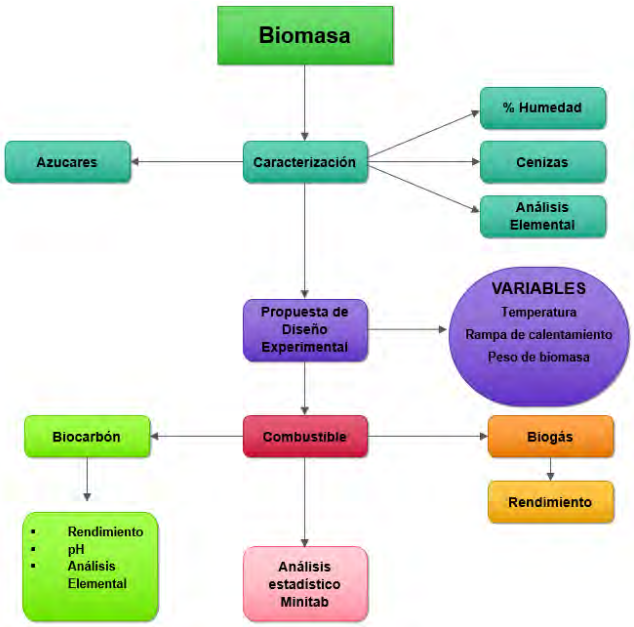


Fig. 1. Representación de las etapas para la producción de biogás y biocarbono.

Tabla 1. Diseño factorial de experimentos para la producción de biogas y bioacarbono a partir de los desechos de mango.

Código de Variable	Variable de Operación	Nivel bajo (-)	Nivel Alto (+)
A	Cantidad de muestra (g)	2	4
B	Temperatura (°C)	300	400
C	Rampa de calentamiento (°C/min)	5	20

III. RESULTADOS

En la Tabla 2 se muestra parte de la caracterización de los desechos agroindustriales, donde se observó que la mayor cantidad tanto de humedad relativa como de cenizas fue para la cáscara. Cabe mencionar que se ha reportado que la presencia de cenizas es uno de los obstáculos principales para la producción de biogás. Por medio del análisis elemental se caracterizaron las cenizas, en donde se tuvo la presencia de calcio y potasio, principalmente.

Tabla 2. Caracterización de los desechos agroindustriales de mango.

Muestra	Humedad relativa (%)	Cenizas (%)	pH (cenizas)
Cáscara	63.25	6.46	10.5
Hueso	4.56	4.98	9.5
Semilla	33.84	5.79	10

En la Fig. 2, se observa la producción de biogás (%) desde los desechos agroindustriales de mango usando los niveles de operación de 2 g y 300 °C y 2 g y 400 °C, usando una rampa de 5°C/min. Realizando una comparación entre las condiciones y muestras, se observa que a 400°C el hueso es el que generó una mayor cantidad de biogás (98.73%), el cual representó 18 unidades más a la generada a 300°C. En el caso de la cáscara, que fue el desecho de mayor presencia de azucares, fue la que menor biogás produjo.

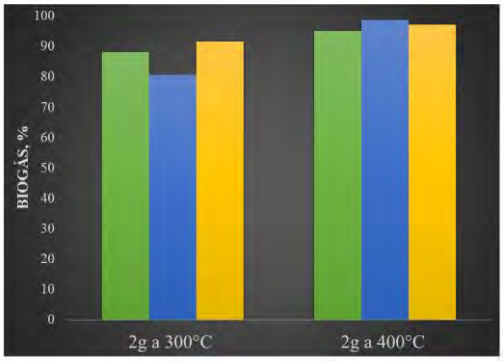


Fig. 2. Producción de biogás desde cáscara (verde), hueso (azul) y semilla (amarillo) a 5°C/min.

En la Fig. 3 se observaron los resultados de biogás a las mismas condiciones de operación de la Fig. 2, sólo usando una masa de 4g. Los resultados observados a una temperatura de 300°C (Fig. 3) se incrementó la producción para todas las muestras en base a los resultados de la Fig.2, sin embargo a los 400°C se redujo el % de biogás.

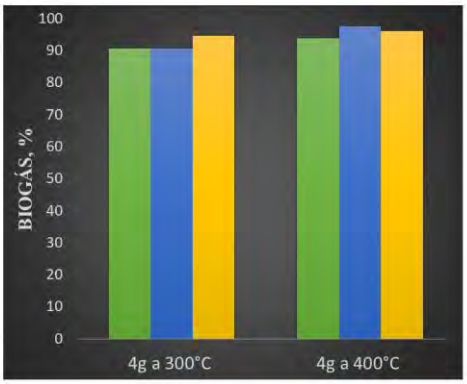


Fig. 3. Producción de biogás desde cáscara (verde), hueso (azul) y semilla (amarillo) a 5°C/min.

Incrementando la rampa de calentamiento a 20°C/min, se presentó la misma tendencia a los experimentos evaluados a 5°C/min., pero la producción de biogás se vio afectado negativamente, tal como se observan en las Fig. 4 y Fig. 5.

En base a la producción de biogás para todos los sistemas, se realizó un análisis estadístico por el programa de Minitab.

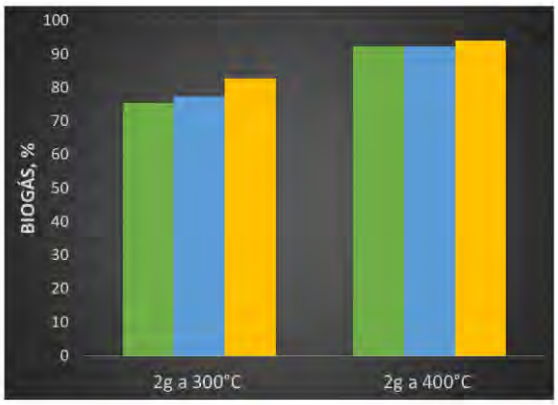


Fig. 4. Producción de biogás desde cáscara (verde), hueso (azul) y semilla (amarillo) a 20°C/min.

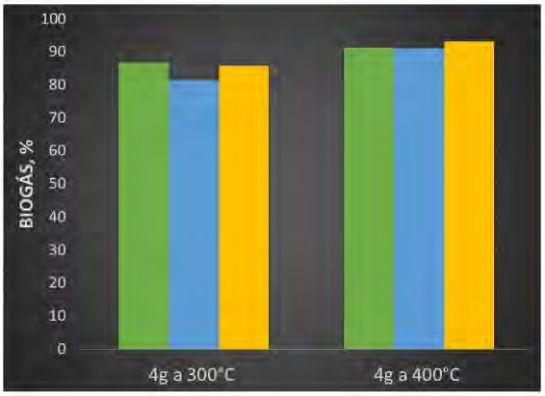


Fig. 5. Producción de biogás desde cáscara (verde), hueso (azul) y semilla (amarillo) a 20°C/min.

El efecto de los factores propuestos en el diseño factorial hacia la producción de biogás mostraron los siguientes resultados:

(1) En la cáscara de mango el factor de mayor importancia para incrementar el % de biogás fue la temperatura usando su valor alto (400°C).
(2) Con respecto al hueso el factor de mayor significancia en la producción de biogás fue para la temperatura con su valor alto.
(3) El efecto de mayor importancia para la semilla, la cual fue la muestra que produjo la mayor cantidad de biogás para todos los casos, fue la rampa de calentamiento usando el valor bajo (5°C/min).

A continuación se observa en la Fig. 6 el análisis de la producción de biocarbono desde la cáscara, que fue el desecho donde se logró la mayor cantidad, encontrando que las condiciones ideales para generar el biocarbono fue usando un peso de 2 g de la muestra, una temperatura de 300°C y una rampa de calentamiento de 20°C/ min.

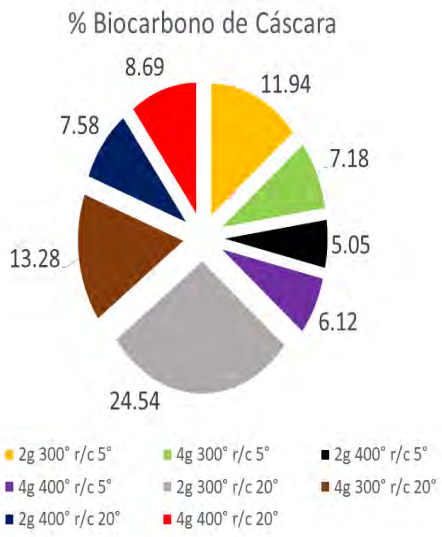


Fig 6. Producción de Biocarbono desde el diseño factorial 2^3 de la cáscara de mango..

IV. Conclusiones

El hueso es el desecho que proporcionó la mayor producción de biogás en base seca (98.73 %) como en base húmeda.

La cáscara produjo la mayor cantidad de biocarbono (24.54), siendo la muestra de mayor cantidad de azúcares y cenizas, comprobando que la presencia de cenizas afecta la producción de biogás.

La presencia de sales como Ca y K, presentarón un efecto negativo en la producción de biogás, resultando una tendencia a menor cantidad de cationes mayor generación de biogás.

IV. Referencias Bibliograficas

[1] S.G. Dewald, R.E. Litz y G.A. Moore, ¨Maturation and germination of mango somatic embryos¨, *J. Am, Soc, Sei,* 114.
[2] J. López-Mercado, A. Nambo, M.E. Toribio-Nava y col., ¨ High and low esterification degree pectins decomposition by hydrolysis and modified Maillard reactions for furfural production¨ *Clean technology and Environmental Policy,* 20(7), 1413-1422, (2018).
[3] J. Shah, J. Lopez-Mercado, M.G. Carreon, A. Lopez-Miranda y M.L. Carreon, ¨Plasma Synthesis of Graphene from mango peel¨, *ACS Omega,* 3(1), 455-463 (2012).

Obtención y caracterización de biodiesel mediante un diseño factorial 2^3 a partir de la semilla de higuerilla

L.A. Sandoval-Rodríguez, M.G. Rojas-Torres, G.J. López-Mercado
Ingeniería en Energía
Universidad de la Ciénega del Estado de Michoacán de Ocampo
Sahuayo, Michoacán, México
e-mail: jannlopezm@gmail.com

J.C. Hernández-Herrejón, M. Salinas-Sandoval
Ingeniería en Energía
Universidad de la Ciénega del Estado de Michoacán de Ocampo
Sahuayo, Michoacán, México
e-mail: sandovalrluis8@gmail.com

Resumen

Por la alta demanda del uso de combustibles, se ha provocado una fluctuación en los precios y además ha provocado un desequilibrio en el aspecto ambiental por la generación de gases con efecto invernadero. Por ello diversas investigaciones presentan nuevas opciones o procesos renovables para la generación de nuevas fuentes energéticas, tales como biocombustibles. En el presente trabajo analizamos el efecto de las variables de estudio (temperatura, cantidad de solvente y tipo de catalizador) en el proceso de transesterificación del aceite proveniente desde la semilla de higuerilla. Tal efecto fue analizado por gráficos de Pareto y estandarización en el programa MINITAB. Además se usaron diferentes técnicas de caracterización previo y posteriormente de la reacción de transesterificación. Las técnicas empleadas fueron Microscopía de Barrido Electrónico (MEB), Infrarrojo (ATR-FTIR), Análisis Elemental (EDS), determinación de Densidad y evaluación por el Cromatógrafo de Gases acoplado a un Espectro de Masas (CG). Los resultados obtenidos mostraron rendimientos de biodiesel entre un 40 al 61 por ciento, siendo el tipo de catalizador el factor de mayor influencia estadísticamente, donde el rendimiento incrementó con el uso de NaOH. Mediante la determinación de densidad, análisis por infrarrojo y cromatografía de gases, resultaron que 4 de los 8 productos presentaron propiedades físicas aceptables, obteniendo densidades en el rango de 0.86 a 0.90 g/ml.

Keywords: Higuerilla; Biodiesel; Transesterificaciòn; Diseño factorial.

I. INTRODUCCIÓN

La energía es uno de los recursos más importantes para la humanidad y su continuo desarrollo. Actualmente la crisis energética se convierte en uno de los problemas globales a los que nos enfrentamos. Dentro de estos problemas son atribuidos por los altos índices de contaminación y el agotamiento de los combustibles fósiles, los cuales representan un uso alrededor del 80% a nivel mundial [1]. Una de las soluciones ante dicha problemática, es el uso de combustibles renovables como es el caso del biodiesel, que tan sólo en el 2016 se produjeron 30.8 millones de m^3 [2]. El biodiesel se produce principalmente por el proceso de transesterificación, el cual incluye una reacción catalítica entre triglicéridos y alcoholes de cadena corta.

Por definición, el biodiesel es una mezcla de ésteres mono-alquílicos de cadena larga que se derivan de grasas animales o aceites vegetales, incluyendo residuos de aceite de cocina [3] y aceites no comestibles; tales como semilla de algodón, huguerilla, colsa, jatropha, entre otras. Se reporta para el caso de la semilla de higerilla altos contenidos de aceite, entre 30 y 50 %, agregando que este aceite presenta una alta viscosidad y densidad por la presencia de ácido ricinoleico (ácido tóxico para su consumo).

China produce altas cantidades de biodiesel, usando como biomasa la semilla de higuerilla, colocándola así como una de las fuentes más importantes para la generación de biocombustibles. En México se presenta varias iniciativas para darle uso a la semilla de higuerilla como recurso energético, considerando que la planta presenta un crecimiento de forma silvestre [4]. Por lo que en este trabajo se propuso evaluar el rendimiento de biodiesel y sus propiedades en base en un estudio factorial 2^3.

II. METODOLOGÍA

En esta sección se analizaron tres etapas diferentes, las cuales se subdividen en análisis de la semilla de higuerilla (caracterización), reacción de transesterificación y análisis estadístico.

Para la caracterización de la semilla de higuerilla *Ricinus Communis L,* se llevó a un proceso térmico de 105°C para retirar la humedad; posteriormente se emplearon diferentes técnicas de análisis, entre ellas el infrarrojo (ATR-FTIR) donde fue usado un equipo Perkin Elmer frontier a una longitud de onda de 4000 a 400 cm^{-1}, además se empleó un

microscopio electrónico de barrido y de energía dispersada (MEB-EDS) en un equipo JEOL JSM-6610LV. Así mismo el aceite obtenido desde el proceso de extracción de higuerilla fue evaluado por medio de infrarrojo.

Las condiciones de la reacción de transesterificación de la semilla de higuerilla fueron propuestas en base al diseño factorial que es observado en la Tabla 1, cabe mencionar que los experimentos fueron llevados a duplicado. Las variables de respuesta fueron el rendimiento y la densidad del biodiesel. Además el biodiesel fue caracterizado por medio de cromatografía de gases e infrarrojo.

Tabla 1. Diseño factorial de experimentos en la producción de biodiesel a partir de higuerilla.

Código de Variable	Variable de Operación	Nivel bajo (-)	Nivel Alto (+)
A	Temperatura (°C)	25	50
B	Tipo de catalizador	NaOH	KOH
C	Relación solvente-aceite	6:1	12:1

Para la etapa de análisis del diseño factorial se hizo uso de diagramas de Pareto y de efectos estandarizados obtenidos desde el programa MiniTab.

III. RESULTADOS

Dentro de la caracterización de la semilla de Higuerilla fue la morfología obtenida antes y después del proceso de extracción. En la Fig. 1(a) se observó aglomeración de la estructura, el cual pudiera ser un obstáculo para la remoción del aceite en el proceso de extracción. Para la Fig. 1(b) se observó que después de extraer el aceite las estructuras presentaron una alta porosidad, el cual pudo ser ocasionado a liberación total del aceite.

En la Fig. 2 se presentaron los estudios de análisis elemental de la semilla de higuerilla, en donde se pudo apreciar la alta distribución y contenido de C y O, esto fue debido por el alto contenido de almidón que presento (16% en base seca), además se observó la presencia de sales como potasio y calcio, esta última en menor proporción que la primera.

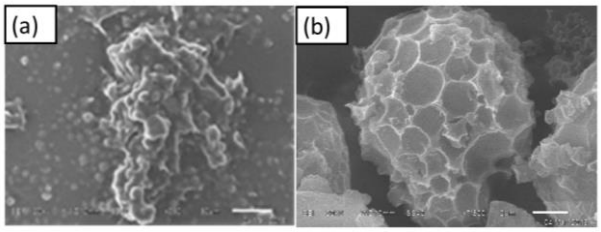


Fig. 1. Imagen de SEM de la semilla antes y después de la extracción de aceite.

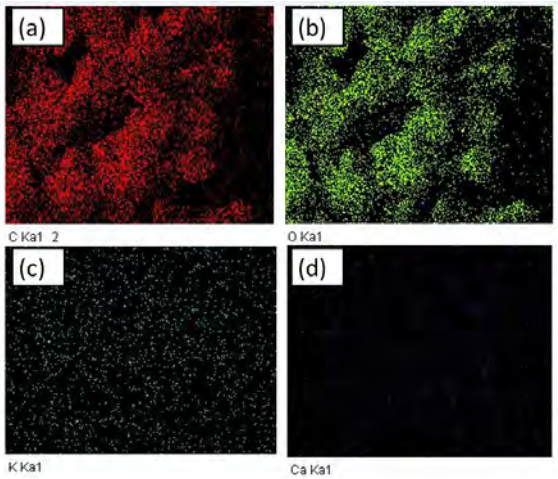


Fig. 2. Análisis y distribución elemental de la semilla de higuerilla.

En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos del rendimiento y densidad del biodiesel para cada experimento propuesto en el diseño factorial (Tabla 1), se observó que el de menor rendimiento fue para el experimento 8 logrando un 40 %, esto pudo deberse a una reducción entre las colisiones de las moléculas reactivas con el solvente. Por otro lado el experimento 6 logró el mayor rendimiento (61.4 %), en este caso se llevó el proceso de transesterificación a una temperatura de 50°C y una relación de solvente-aceite de 12-1, respectivamente, el cual pudo beneficiarse la solubilidad y difusión del solvente. De igual forma en la Tabla 2 se presentaron los valores de las densidades donde sólo en algunos casos se cumplió con los valores que marca la normativa (1, 4, 5 y 6), los cuales fueron analizador por medio de un infrarrojo que esta observado en la Fig.3.

En los infrarrojos se pudieron observar diferentes intensidades en los picos de absorción, así como el desplazamiento de algunos de ellos. Para los picos en el rango de 1200-1300 cm^{-1} fueron atribuidos a la presencia de esteres, productos de la deformación axial asimétrica de C-O [4]. Para una longitud de onda de 1100 cm^{-1} se observó una absorbancia alta para el experimento 5 con respecto a los otros experimentos, esto fue asignado al grupo carbonilo C=O (esteres).

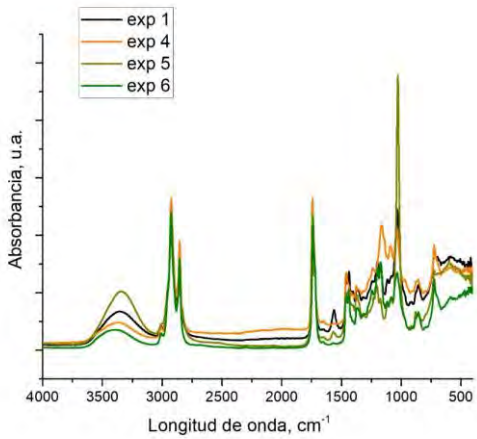


Fig. 3. ATR-FTIR del biodiesel.

Tabla 2. Resultados de rendimiento y densidad de biodiesel a partir del diseño factorial 2^3

Experimento	Temperatura (°C)	Catalizador	Relación (met-aceite)	Densidad (g/mL)	Rendimiento (%)
1	25	NaOH	6:1	0.90	59.5
2	50	NaOH	6:1	0.93	60.6
3	25	KOH	6:1	0.83	41.5
4	50	KOH	6:1	0.88	51.6
5	25	NaOH	12:1	0.90	52.6
6	50	NaOH	12:1	0.89	61.4
7	25	KOH	12:1	0.84	53.6
8	50	KOH	12:1	0.82	40

Respecto al análisis estadístico evaluado por MiniTab se representó por medio del diagrama de Pareto en la Fig. 4. En el diagrama de Pareto se pudo apreciar que el factor B equivalente al tipo de catalizador (Tabla 1) es el que presentó mayor significancia estadística, de igual forma se pudo observar que todos los factores propuestos en el diseño factorial presentaron una significancia por arriba del 95%.

Por otro lado en la Fig. 5 se tiene un análisis de efectos estandarizados, donde se observó que usando los valores bajos de los factores e interacciones respectivas, B, ABC, AC, AB y C en el proceso de la transesterificación, incrementó el rendimiento del biodiesel, mientras que para los valores altos de los factores A y la interacción BC aumenta el rendimiento del biodiesel.

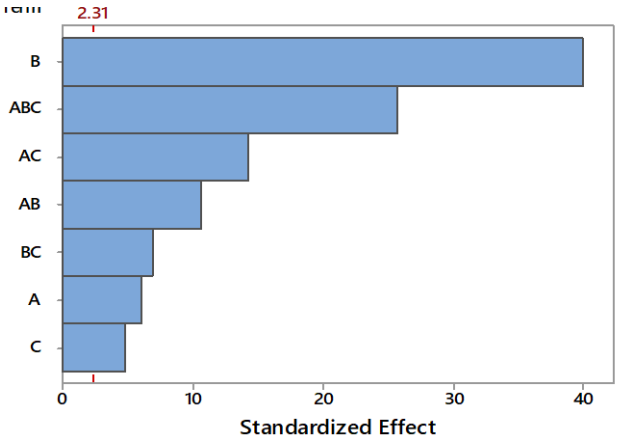


Fig 4. Análisis de diseño factorial por diagrama de Pareto.

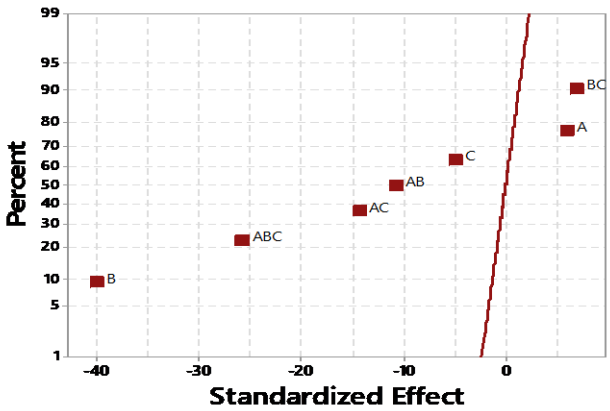


Fig. 4. Análisis del diseño factorial por efectos estándarizados.

III. CONCLUSIONES

El uso de la semilla de higuerilla para la generación de biodiesel fue una buena alternativa, ya que mediante el estudio estadístico del proceso se pudo generar hasta 23.5 mL de biodiesel por cada 100 g de semilla seca.

Usando el NaOH como catalizador funciona como el factor más importante para incrementar el rendimiento y la densidad del biodiesel.

IV. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] H. Huang, H. Zhou, and L. Lin H. Z. ¨Biodiesel: An Alternative to conventional F

[2] M.R. Monteiro, C.L. Kugelmeier, R.S. Pinheiro, M.O. Batalha and A. da Silva, *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* 88, 109-122, 2018

[3] L.S. Ott, M.M. Riddell, E.L. O´Neill and G.S. Carini, ¨From orchids to bio *Processing Technology*, 176, 1-6, 2018.

[4] J. J. Lafont, M. S. Páez, and Y. C. Torres, ¨Chemical Analysis of mixtures of Biodiesel from used cooking and diésel by infrared Spectroscopy¨, *Scielo,* 22(4), 35-42, 2011.

Generación de furfural como precursor de biocombustibles a partir del nejayote

J. C Soria-Ávila, R. Gudiño-Valdez, G.J. López-Mercado.
Ingeniería en Energía
Universidad de la Ciénega del Estado de Michoacán de Ocampo
Sahuayo, Michoacán, México
e-mail: jannlopezm@gmail.com

M. Salinas-Sandoval, J.C. Hernández-Herrejón
Ingeniería en Nanotecnología
Universidad de la Ciénega del Estado de Michoacán de Ocampo
Sahuayo, Michoacán, México

Resumen

El nejayote es un residuo proveniente de la nistamalización del maíz, proceso que se lleva a cabo para la producción de tortillas. Cabe mencionar que el nejayote es un subproducto que contiene materia orgánica (azúcares) e inorgánica (CaO) y destaca por su alta alcalinidad, lo cual lo hace un medio contaminante al ser desechado. Por lo que en este estudio se propuso realizar un análisis estadístico para la producción de furfural usando un reactor Batch con y sin intervención de catalizador (H_2SO_4) y diferentes condiciones de temperatura. Los resultados reflejaron la importancia tanto del catalizador como de la temperatura en la formación de furfural, logrando de 2 a 2.5 veces más la producción de furfural a una temperatura de 160 grados centigrados con respecto a la temperatura de 120 grados centigrados. Por otro lado, el emplear el ácido sulfúrico como catalizador incrementó la selectividad hacia el furfural desde los 5 min hasta los 40 min de reacción; sin embargo sin el uso de un medio catalítico el proceso de solvatación se vio beneficiada, logrando la mayor formación de furfural a un tiempo de 5 min. Por lo anterior se puede concluir que la presencia de CaO hizo que la reacción de hidrólisis del nejayote sea un proceso autocatalítico.

Keywords: Furfural; hidrólisis, Biocombustibles; nejayote, óxido de calcio.

I. INTRODUCCIÓN

La alta producción de tortillas en nuestro país origina la alta acumulación de subproductos con alta alcalinidad, nombrados nejayote [1]. El nejayote ha sido desechado por muchos años hacia alcantarillas, tierras fértiles, etc. Lo que origina un alto impacto en el medio ambiente, inestabilizando los recursos naturales principalmente. El nejayote se le caracteriza por tener grandes cantidades de materia inorgánica (CaO) y orgánica (azúcares). Dentro de la materia orgánica están presentes azúcares de seis carbonos, tal como la xilosa, el cual es un precursor de la producción de biocombustibles pasando por un intermediario como lo es el furfural.

El furfural es uno de los tres compuestos más importantes provenientes desde biomasa, junto con el etanol y el fenol. El furfural es obtenido principalmente desde la hidrólisis ácida de xilosa [2], arabinosa y ácido galacturónico [3]. Por lo que en este trabajo se tiene como el objetivo analizar las condiciones de la reacción de hidrólisis del nejayote para la generación de furfural.

II. METODOLOGÍA

A continuación se describen las diferentes etapas empleadas para la formación de furfural desde la hidrólisis del nejayote.

Como primera etapa se propuso determinar la cantidad de sólidos totales presentes en la fase acuosa donde se determinó cualitativa y cuantitativamente la cantidad de materia inorgánica y orgánica por medio de la determinación de cenizas y análisis elemental.

Posteriormente se realizó la reacción de hidrólisis del nejayote bajo las condiciones de un diseño factorial propuesto que es observado en la Tabla 1. La reacción fue monitoreada por un infrarrojo (ATR-FTIR) y por un espectrofotómetro UV-Vis, donde previamente se realizaron curvas de calibración. Las reacciones fueron llevadas con agitación continua en un reactor batch, y los experimentos fueron realizados por duplicado.

Tabla 1. Diseño factorial de experimentos para la producción de furfural desde la hidrólisis de nejayote.

Experimento	Tipo de catalizador	Temperatura (°C)
1	H_2SO_4	120
2	Sin catalizador	120
3	H_2SO_4	160
4	Sin catalizador	160

III. RESULTADOS

En la Fig. 1 se observa el análisis elemental realizado a los sólidos del nejayote (1) y para la materia inorgánica presente en el nejayote (2) o llamadas también cenizas. Para ambos casos se realizó un mapeo de la presencia de Ca. En el caso de la micrografía (1) se observa una alta presencia de Ca por todo el sólido y para la micrografía (2) se observó una mayor dispersión, dando como resultado que la materia inorgánica presente en el sólido de nejayote está compuesto principalmente por CaO.

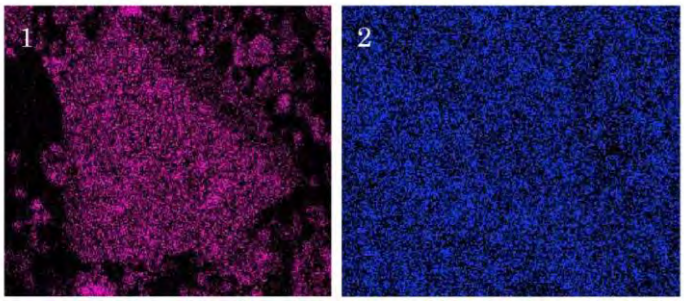


Fig.1. Análisis elemental por EDS de Ca presente en (1) sólidos totales y (2) cenizas.

Para la Fig. 2 se muestran los infrarrojos de las reacciones de hidrólisis llevadas a un tiempo de 1 min, con el propósito de observar el efecto de solvatación en cada una de ellas. Se pudieron observar tres picos principalmente, el de mayor absorbancia fue a una longitud de onda alrededor de los 3600 cm^{-1}, el cual fue atribuido a la vibración del estiramiento –OH presente en los polisacáridos u azúcares en la reacción. Donde la reacción a las condiciones de 120°C y sin uso de catalizador fue el que presento una mayor área bajo la curva con respecto a las otras reacciones. Mostrando así, que se tiene una menor solvatación para esta reacción. La de menor presencia de azucares fue para la reacción de 160°C y sin presencia de catalizador.

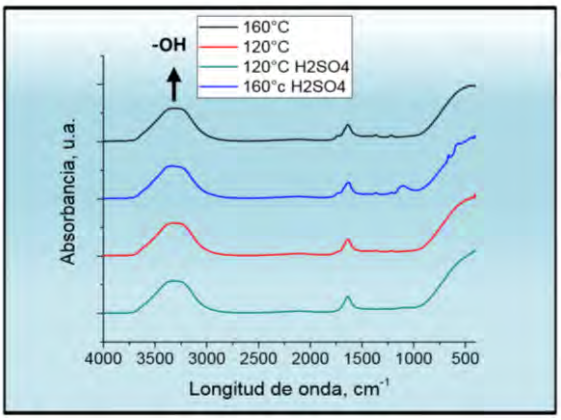


Fig. 3. Infrarrojo de las reacciones de hidrólisis a 1 min.

Los comportamientos de la producción de furfural con respecto al tiempo de las cuatro reacciones, son observados en la Fig. 4. Los resultados que fueron monitoreados a los 5, 20, 30 y 40 min, presentaron diferencias que a continuación son señalas:

(1) Para un tiempo de 5 min se generó la mayor cantidad de furfural para el sistema de reacción donde fue empleada una temperatura de 160°C y sin H_2SO_4. Le continúo la reacción de 160°C con H_2SO_4, y posteriormente las reacciones de 120°C con y sin H_2SO_4, donde en ambos casos se presentó la misma concentración de fiurfural.

(2) Para un tiempo de 20 min la reacción que se llevó a cabo a una temperatura de 160°C con y sin H_2SO_4, las reacciones sufrieron una reducción en la producción de furfural, ocasionado principalmente por las reacciones de condensación o la descomposición de furfural hacia ácidos orgánicos. Sin embargo, para las dos reacciones que fueron llevadas a 120°C con y sin catalizador, no se presenció la reducción en la concentración de furfural.

(3) A 30 min de reacción el sistema de 160°C sin catalizador disminuyó, caso contrario al sistema de 160°C y H_2SO_4 donde generó la mayor formación de furfural.

(4) Por último a los 40 min de reacción, para las dos reacciones donde se usó la temperatura de 160°C presentaron concentraciones similares. Cabe mencionar que no se consideró un tiempo posterior a los 40 min, ya que se pudo observar que las tendencias en las cuatro reacciones se presentan estables o con pendiente en disminución.

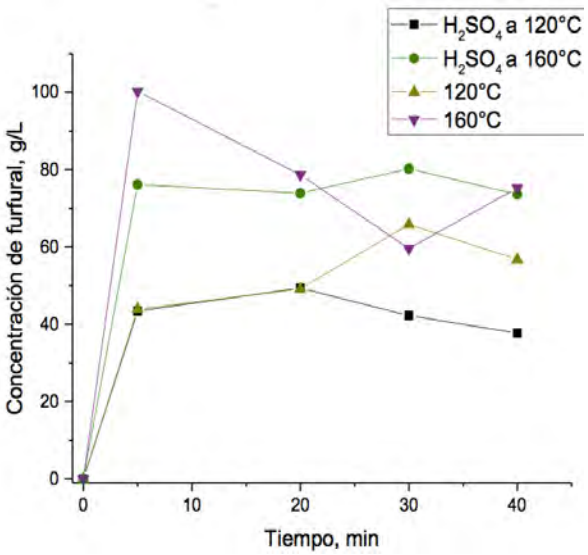


Fig 4. Producción furfural desde la hidrólisis de nejayote a diversos tiempos.

El análisis estadístico de las reacciones fue obtenido mediante el programa MiniTab en base a los diagramas de Pareto; el análisis se realizó con respecto a los tiempos 5, 20, 30 y 40 min.

Para los tiempos de 5, 20 y 40 min, el efecto principal para la producción de furfural fue la temperatura, para el caso de los 30 min fue la interacción temperatura-catalizador, tal como es mostrado en la Tabla 2.

De igual forma en la Tabla 2 se observan las condiciones de las reacciones donde se encontró la máxima concentración de furfural para cada tiempo respectivo. Para las reacciones a un tiempo de 5 min, la máxima concentración de furfural fue de 100. 26 g/L en el sistema donde fue empleado 160°C y sin catalizador (H_2SO_4). A un tiempo de 20 min, la mayor formación de furfural fue de 78.687 g/L para el sistema donde se usó 160°C y sin catalizador. Con respecto al tiempo de los 30 min, la mayor formación de furfural fue de 80.214 g/L usando una temperatura de 160°C sin medio catalítico. Por último, a un tiempo de 40 min, la máxima concentración de furfural (75.252 g/L) fue usando 160°C y sin catalizador.

Cabe mencionar que la producción de furfural desde la hidrólisis del nejayote no requiere de un medio catalítico pero generó una mayor cantidad de sólidos en el reactor con respecto a los sistemas que usaron H_2SO_4. La presencia de sólidos es sinónimo de productos no deseados y lo podemos ver en la Fig. 5 en las reacciones de coloración oscura.

Tabla 2. Resultados de la concentración máxima de furfural

	Tiempo (min)	**Efecto Principal**	**Reacción**	**Conc, furfural g/L**
1	5	Temp	160°C	100.26
2	20	Temp	160°C	78.687
3	30	Catal-Temp	160°C-H_2SO_4	80.214
4	40	Temp	160°C	75.252

.

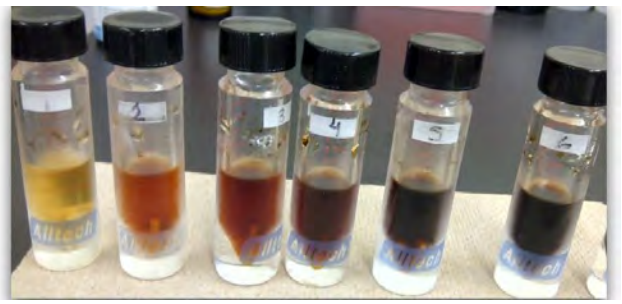


Fig. 5. Evaluación de la hidrólisis (1) nejayote, (2) 5 min de reacción, (3) 20 min de reacción, (4) 30 min de reacción y (5) 40 min de reacción.

IV. CONCLUSIONES

Los desechos generados por la producción de tortilla es una buena alternativa para la generación de furfural para usarse como precursor de biocombustibles o como un químico de alto valor agregado y al mismo tiempo mitigar el impacto al medio ambiente.

La presencia de CaO en el nejayote responde como un proceso autocatalítico para la producción del furfural.

La mayor producción de furfural fue usando una temperatura de 160°C.

Usando un medio catalítico como el H_2SO_4 y una temperatura de 160°C incrementó la selectividad hacia el furfural.

IV. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] N.C. Pérez, ¨Potencial del concentrado de nejayote pretratado como sustrato para la producción de bioetanol¨, (2012).

[2] V. Choudhary, A.B. Pinar, S.I. Sandler y col., ¨Xylose isomerization to Xylulose and its dehydration to furfural in aqueous media, *ACS Catalysis*, 1(12), 1724-1728, (2011).

[3] J. López-Mercado, A. Nambo, M.E. Toribio-Nava y col., ¨ High and low esterification degree pectins decomposition by hydrolysis and modified Maillard reactions for furfural production¨ *Clean technology and Environmental Policy*, 20(7), 1413-1422, (2018).

Reactor solar para el tratamiento de agua

B. F. Ruiz-Sánchez, J. D. Vega-Munguía,
**M.G: Rojas-Torres.*
Ingeniería en energía
Universidad de la ciénaga del estado de Michoacán de Ocampo
Sahuayo, Mich., México
rojaslu_t@hotmail.com

J. M. Rivera-Garnica
Posgrado Ingeniería Química
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.
Francisco J. Múgica S/N Ciudad Universitaria
Morelia, Mich. México
riverz_man@hotmail.com

***Resumen*— Debido a la contaminación elevada de recursos hídricos causados por la sobrepoblación y el desarrollo tecnológico, han surgido una serie de técnicas como la Fotocatálisis Heterogénea encaminadas a preservar y recuperar el recurso que se ha contaminado con sustancias perjudiciales para el medio ambiente y la salud humana. Nuestro objetivo es llevar a cabo la construcción de un reactor solar a escala de laboratorio, el cual fue diseñado para trabajar con energía solar, utilizando un depósito de 5 litros y dos concentradores tubulares en los cuales se lleva a cabo la reacción, para su exposición directa al sol, también cuenta con un sistema de bombeo para la recirculación de agua, dicho sistema funciona por medio de un panel solar. En el reactor solar, se realizaron pruebas de degradación de un contaminante orgánico modelo (azul de metileno). El primer experimento fue de fotolisis, el cual se realizó con una concentración específica de 4 ppm de carbono en azul de metileno, el seguimiento de la degradación se llevó a cabo por medio de una curva de calibración en un espectrofotómetro (UV-VIS 1200 UNICO). El tiempo de degradación fue de 6 horas, en este tiempo se evaluó la degradación de azul de metileno. También se hicieron pruebas de fotocatálisis, en este se utilizó el catalizador dióxido de titanio (TiO_2) de tamaño nanométrico, el cual fue caracterizado en microscopio electrónico de barrido, donde se realizó también un análisis elemental por EDS, con una concentración específica de 0.7 g y la misma concentración de azul de metileno de 4 ppm. Los resultados obtenidos corroboran la efectividad del proceso fotocatalítico, dado que se logran altos porcentajes de degradación de la especie química; demostrando con ello la aplicabilidad de esta técnica para el tratamiento eficiente de residuos orgánicos.**

Keywords*— *Reactor; Solar; Fotólisis; Fotocatálisis; Degradación.

I. Introducción

Una de las preocupaciones sociales más importantes de la actualidad es la protección y conservación del agua como recurso natural. Como sabemos, el agua es un bien preciado y escaso, por lo que se debe realizar un adecuado uso y reciclaje del mismo, teniendo en cuenta que las normativas relacionadas con la potabilización, depuración y adecuación de aguas son cada vez más estrictas. En materia de tratamiento de agua la fotocatálisis heterogénea ha demostrado ser una técnica efectiva para la degradación de contaminantes orgánicos en el agua, la cual se define como la aceleración de una fotoreacción producida por un catalizador, para que se pueda llevar a cabo, la fotocatálisis heterogénea requiere que el catalizador absorba un cuanto de energía, después de la absorción de energía, la especie absorbente genera portadores de carga (huecos y electrones) y éstos últimos son transferidos al oxidante; al mismo tiempo, el catalizador acepta electrones del agente reductor los cuales llenan los huecos generados en la banda de valencia del semiconductor (catalizador), de esta forma, el flujo neto de electrones es nulo y el catalizador permanece inalterado. El concepto general de la degradación fotocatalítica heterogénea es simple, el uso de un semiconductor para generar suspensiones coloidales estables bajo radiación para estimular una reacción en la interfase sólido-líquido (o sólido-gas). La fotocatálisis heterogénea se ha posicionado como una tecnología eficiente y limpia para la remoción de contaminantes orgánicos en aguas contaminadas [1]. De este modo, en la presente propuesta se utiliza esta técnica en la degradación fotocatalítica de un contaminante modelo (azul de metileno), empleando energía solar en el proceso, ya que una de las principales desventajas del proceso de degradación fotocatalítica es la activación del catalizador por medio de luz UV, con el objetivo de sustituir el uso de energía convencional para la degradación de contaminantes orgánicos en el agua, se propone el uso de energía solar, para ello se llevó a cabo la construcción de un reactor solar fotocatalítico, en el cual sea posible degradar los contaminantes orgánicos en el agua a tratar. En este reactor se realizó el proceso de oxidación fotocatalítica (fotolisis y fotocatálisis) el cual forma parte de una serie de tecnologías avanzadas que comprenden la generación de especies reactivas oxidantes en medio acuoso, estas especies reaccionan con los contaminantes orgánicos degradándose a CO_2, agua e iones inorgánicos [2].

II. Metodología

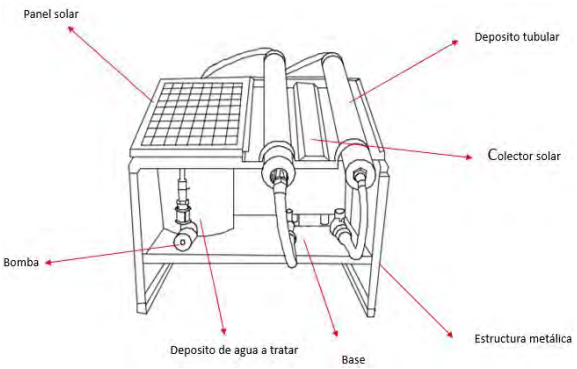
A. *Diseño y caracterización del prototipo*

El diseño del prototipo cuenta con una serie de componentes como se puede notar en la Fig. 1, se tiene un depósito de agua a tratar con una capacidad de 5 litros, una bomba de agua con una capacidad de 800 L/h y 19 W de potencia, dos depósitos tubulares de cristal que es donde se hace la reacción de degradación, una estructura metálica de ¾ de in que sirve de

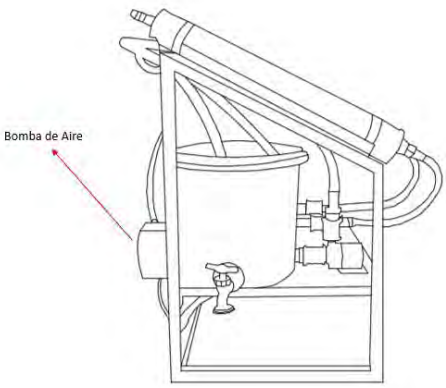
soporte del sistema. Cuenta también con una bomba de aire con una potencia de 2.5 W, para que el agua tenga mayor presencia de oxígeno, el cual favorece la reacción de degradación. Además, tiene un panel solar fotovoltaico que entrega de 10 W, el cual suministra la energía al sistema de bombeo para la recirculación del agua y también alimenta a la bomba de aire para que cumpla con su función.

B. Experimentos

Se llevaron a cabo dos experimentos, el primero de Fotólisis y el segundo de Fotocatálisis. En ambos casos el volumen del agua de reacción fue de 5 litros y una concentración de 4 ppm de Carbono en azul de metileno y 5 horas de reacción. El primer experimento (fotólisis) dio inicio a las 11:10 am, en cada hora recurrida se realizó se midió la temperatura en el depósito de agua a tratar y en los depósitos tubulares, se midió también la radiación solar. Además, se tomó una muestra de reacción, para determinar la absorbancia y conocer la concentración por medio de una curva de calibración. El experimento terminó a las 4:10 pm (ver Fig. 2). En el caso del experimento de fotocatálisis, se realizó con la misma concentración de carbono en azul de metileno que el de fotólisis (4ppm). En este caso se le agregaron 0.7 g de catalizador dióxido de titanio (TiO2). De igual se midió temperatura del depósito, temperatura de los depósitos tubulares, radiación y absorbancia. Este experimento comenzó a las 11:00 am y terminó a las 4:00 pm (ver Fig. 4).



a) Vista de frente del reactor solar



b) Vista lateral del reactor solar

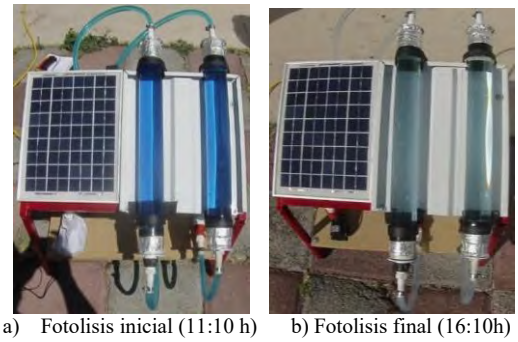
Fig. 1. Reactor solar, a) Vista frontal, b) Vista lateral

C. Caracterización del catalizador

La morfología del catalizador se analizó en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6610LV de presión variable trabajando con el detector de electrones secundarios y un voltaje de 20 kV.

III. Resultados

En el caso del experimento de fotólisis, haciendo uso de la curva de calibración en un espectrofotómetro (UV-VIS 1200 UNICO), se determinó la concentración de contaminante cada hora como se muestra en la Tabla 1, se puede notar que tuvo concentración final de 2.11 ppm, lo cual indica que es posible degradar por medio de luz solar el contaminante, aunque existe presencia del mismo después de 5 horas y la degradación es lenta, como se puede notar también en la Fig. 3. De igual manera que en el experimento anterior, en el experimento de fotocatálisis, se hizo uso de la curva de calibración para determinar la concentración de contaminante cada hora, como se muestra en la Tabla 2. En este experimento, la concentración de azul de metileno al final fue de 1.2 ppm, lo cual indica que es posible degradar de manera más efectiva el contaminante por medio de luz solar y el catalizador, aunque existe presencia del mismo después de 5 horas la degradación es más rápida, como se muestra en la Fig. 5. El dióxido de titanio se presenta en la Fig. 6, se puede notar que tiene un tamaño nanométrico y distribución uniforme, lo cual contribuye a una buena dispersión y activación en la reacción de degradación de azul de metileno.



a) Fotolisis inicial (11:10 h) b) Fotolisis final (16:10h)

Fig. 2. Reactor en experimento de fotólisis.

Tabla 1. Resultados experimento de fotólisis.

Hora	Absorbancia	Radiación [W/m2]	T Tubos (°C)	T depósito (°C)	Concentración ppm
0	1.333	600	24	27	3.447321655
1	1.171	700	25	35	3.036049759
2	1.096	695	26	37	2.845646103
3	0.996	740	29	38	2.591774562
4	0.888	710	30	38	2.317593298
5	0.809	650	30	31	2.11703478

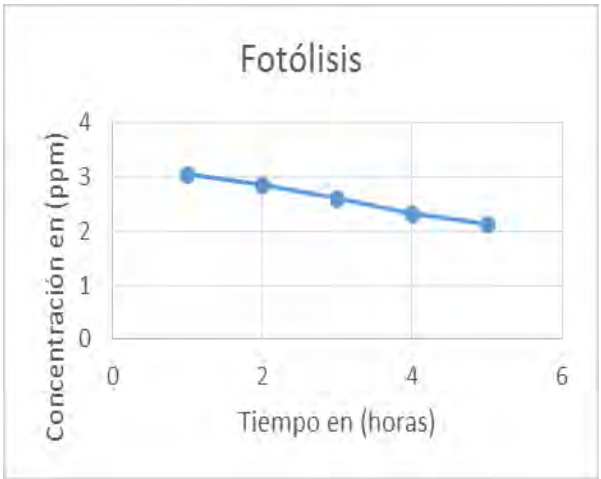


Fig. 3. Gráfico de resultados experimento de fotólisis

a) Fotocatálisis (11:00 h) b) Fotocatálisis (16:00h)

b) Fotocatálisis (11:00 h) b) Fotocatálisis (16:00h)

Fig. 4. Experimento de fotocatálisis 11:00 am.

Tabla 2. Resultados experimento de fotocatálisis

Hora	Absorbancia	Radiación [W/m2]	T Tubos (°C)	T depósito (°C)	Concentración ppm
0	1.922	490	20	29	4.942625032
1	0.73	560	25	34	1.916476263
2	0.675	660	30	37	1.776846915
3	0.65	808	33	37	1.71337903
4	0.603	170	30	35	1.594059406
5	0.464	619	29	31	1.241177964

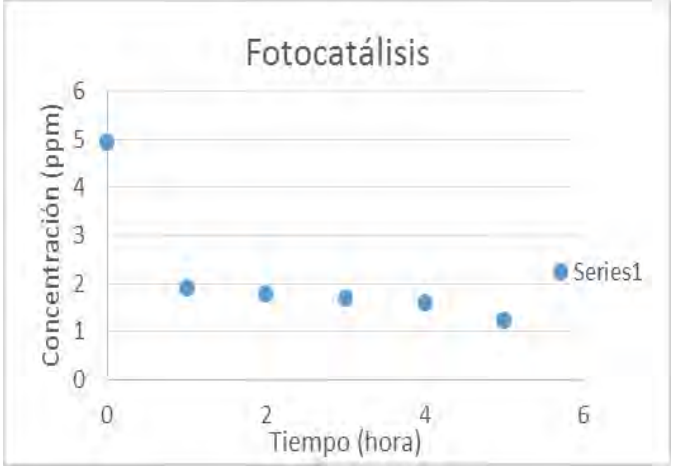


Fig. 5. Gráfico de experimento de fotocatálisis

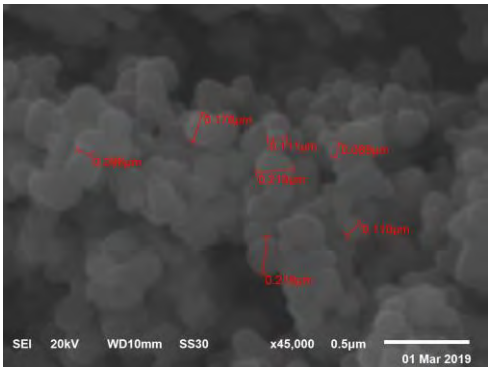


Fig. 6. Micrografía del catalizador TiO_2.

IV. Conclusiones

Se logró obtener el diseño del reactor solar para la degradación de contaminantes orgánicos en agua, el cual opera 100% con luz solar. Se pudo degradar el contaminante de manera más eficiente con el uso del catalizador TiO_2 disminuyendo hasta un 70% la concentración del azul de metileno al final del experimento, lo cual demuestra que la configuración del reactor y la presencia del catalizador permiten una degradación eficiente del contamínate.

V. Referencias

[1] Ramirez Arias, Y. L. (2013). Diseño, construcción y puesta en marcha de un reactor tubular fotocatalitico (UV-A) para la degradación de desechos químicos orgánicos. Tecnológico de Pereira, Retrieved from file:///J:/Informaci%C3%B3nTesis/Dise%C3%B1o%20y%20construccion%20de%20un%20reactor.pdf

[2] Blanco Gálvez, J.-M. R., sixto.- Estrada Gasca, Sixto.- Bandala, Erick R.- Gelover, Silvia.-Leal, Teresa. (2014). Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: Estado del arte.

Aplicación de análisis de ciclo de vida para obtener indicadores de sustentabilidad de los procesos de refinación en México

A.I. Mata Pérez
Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas.
Universidad Autónoma del Estado de Morelos
Cuernavaca, México.
Alexia.mataper@uaem.edu.mx

A. Rodríguez Martínez, R.J. Romero Domínguez, J. Cerezo Román
Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas.
Universidad Autónoma del Estado de Morelos.
Cuernavaca, México
antonio_rodriguez@uaem.mx

***Resumen*— En el presente trabajo se realiza una evaluación de la sustentabilidad de los procesos de refinación en México con indicadores ambientales a través de la metodología de Análisis de Ciclo de Vida, estandarizada en las normas ISO 14040 e ISO 14044.**

Según los últimos datos reportados por la Secretaría de Energía (SENER), en 2017 se produjo en México 104.014 Mtoe (megatoneladas equivalentes) de petróleo crudo, de las cuales 64 Mtoe se exportan y el resto ingresa al sistema de refinación, del cual se obtuvieron 333.975 millones de barriles anuales de productos petrolíferos.

Del total de estos se obtiene 28% de gasolina, 23% de combustóleo, 16% de diésel, 15% de gas licuado, 4% de querosenos y 11% de otros. En este caso, la unidad funcional utilizada es de un litro de gasolina.

En cuanto al proceso de evaluación, se analizaron principalmente dos indicadores ambientales: Potencial de Calentamiento Global (GWP) medido en kilogramos equivalentes de dióxido de carbono (CO2) y Acidificación Terrestre cuyas unidades son kilogramos equivalentes de dióxido de azufre (SO_2). La elección de ambos indicadores fue debido al alto contenido de azufre de la Mezcla Mexicana de Exportación y de la densidad API (American Petroleum Institute) del mismo.

Los resultados obtenidos, abrieron el panorama para conocer por que es necesaria una rehabilitación de las refinerías, ya que, si bien no es posible migrar de un momento a otro nuestros sistemas energéticos, si es posible iniciar la transición energética desde los sistemas con los que contamos. La refinería de Madero obtuvo resultados de impacto visiblemente mayores en comparación con las otras cinco refinerías del sistema, además de reportar la menor eficiencia de todas.

Keywords— Ciclo de Vida, México, Refinación

I. Introducción.

El análisis de ciclo de vida (ACV) es una metodología desarrollada para analizar la parte medioambiental de los tres aspectos de la sustentabilidad, la cual es referida como el equilibrio de una especie con su entorno.

Gracias a esta definición conocemos que la sustentabilidad puede encontrarse en todos los procesos relacionados con el sector de hidrocarburos, es por ello por lo que el presente proyecto consta de un análisis medioambiental de los procesos de conversión de energía primaria a secundaria de los hidrocarburos, analizando cada una de las seis refinerías que forman parte del Sistema Nacional de Refinación (SNR) mexicano, por medio de la metodología de ACV.

II. Antecedentes.

A. Sistema Nacional de Refinación.

El Sistema Nacional de Refinación es el conjunto de instalaciones necesarias para realizar el proceso de conversión de energía primaria a secundaria del petróleo crudo, denominado "refinación". Este proceso consiste en separar los componentes del crudo y adecuar sus características a las necesidades de la sociedad.

Por otro lado, se entiende como refinería al centro de trabajo donde el petróleo crudo se transforma en sus derivados. Esta transformación se logra mediante los procesos de: destilación atmosférica, destilación al vacío, hidrodesulfuración, desintegración térmica, desintegración catalítica, alquilación y reformación catalítica, entre otros [1].

La infraestructura actual del SNR se encuentra enlistada en la Tabla 1.

Tabla 1 Infraestructura del SNR.

Nombre	*Cantidad*
Refinerías	6
Oleoductos	4,647 km
Poliductos	9,115 km
Embarcaciones	7 propios y 13 arrendados
Transporte terrestre	1,849 propios y 2,978 fletados.
Terminales de Abastecimiento	77 terrestres y 15 marítimas
Estaciones de Servicio	7,940

B. Derivados del petroleo.

Los derivados del petróleo se dividen en fracciones de acuerdo con su temperatura, estas fracciones son: butanos y ligeros, gasolinas, naftas, kerosenos, gasóleos ligeros, gasóleos pesados y residuos [1].

C. Análisis de ciclo de vida.

El análisis de ciclo de vida es una herramienta de evaluación de impacto ambiental de un producto, proceso o servicio estandarizada en las normas ISO 14040 e ISO 14044.

El procedimiento general del ACV consiste en analizar cada una de las etapas de un producto proceso o servicio, reconociendo las cargas ambientales asociadas al mismo y evaluando el impacto ambiental alrededor de toda su vida útil, utilizando como referencia una unidad funcional, la cual será la base sobre la que serán evaluadas las entradas y salidas del sistema. Las etapas de evaluación son cuatro, enlistadas como sigue:

1) *1. Definición de Objetivo y Alcance.*
2) *2. Análisis de Inventario.*
3) *3. Análisis de Impacto.*
4) *4. Interpretación.*

En general, el ACV es útil para identificar oportunidades de mejoría para el desempeño ambiental, informar a los tomadores de decisiones gubernamentales y no gubernamentales, la selección de indicadores de impacto relevantes y para marketing [2].

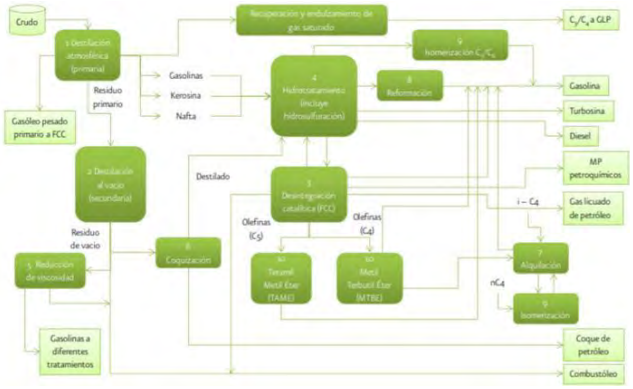


Figura 1. Proceso de Refinación [3].

D. Contaminación por emisiones directas relativa a refinación.

En el informe de sustentabilidad de Petróleos Mexicanos (PEMEX) del año 2017, la empresa productiva del estado reporto 39.9 millones de toneladas de dióxido de carbono equivalente ($MMtCO_2e$), de las cuales, aproximadamente el 75% corresponden a el proceso de refinación [3].

En ese mismo año, los informes de la SENER reportaron la producción de petrolíferos de cada una de las refinerías, obteniendo eficiencias desde 40% hasta 72% de acuerdo con la capacidad de cada una. La relación entre ambos informes indica que existe una relación entre la baja eficiencia de las refinerías y su aportación a las emisiones directas reportadas por PEMEX [4].

III. METODOLOGÍA.

Para realizar el análisis propuesto, se utilizó la metodología de Análisis de Ciclo de Vida mencionada anteriormente, desarrollada en los siguientes puntos:

A. Definición de Objetivo y Alcance.

1) Objetivo.

Realizar un Análisis de Ciclo de Vida del proceso de Refinación en México, para conocer las etapas más nocivas para el medio ambiente.

Este proyecto está dirigido al público en general como un medio de conocimiento de aplicación de la metodología anteriormente descrita.

2) Alcance.

a) Sistema-producto a estudiar.

El objeto de estudio del presente trabajo es el proceso general de refinación, así como los subprocesos con los que se desarrolla.

b) Unidad funcional.

La unidad funcional tomada para este estudio es de un litro de gasolina al día.

c) Descripción del sistema producto.

La refinación es un conjunto de procesos aplicados al petróleo crudo para separar los componentes que van a ser utilizados y adecuarlos a las especificaciones de los subproductos de este. Por otro lado, la refinería es un centro de procesos donde el petróleo crudo se transforma en sus derivados y cuenta con diversas etapas, las cuales son: destilación atmosférica, destilación al vacío, desintegración catalítica, hidrotratamiento, reducción de viscosidad, coquización, alquilación, reformación catalítica, isomerización, TAME y MTBE.

Tabla 2 Entradas y Salidas del Sistema.

Entradas	*Salidas*
Crudo	Emisiones al aire
Electricidad	Emisiones al agua
Agua	Petrolíferos

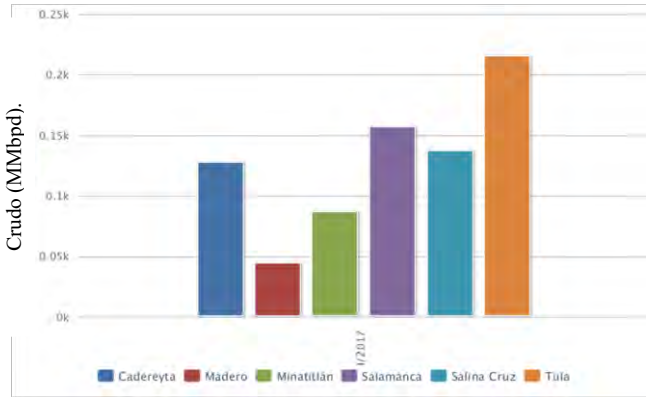


Figura 2. Bpd para refinación en 2017 [8].

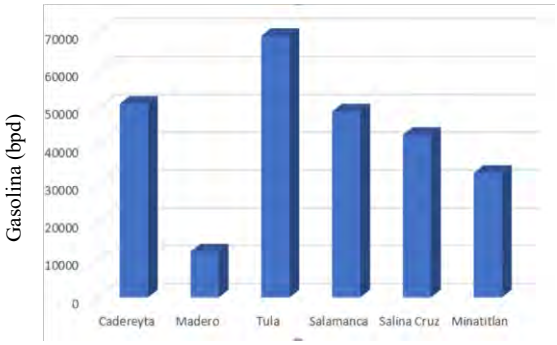


Figura 3. Producción de gasolina por refinería [8]

d) Fronteras del sistema.

Este análisis fue realizado tomando en cuenta todas las refinerías del SNR y cada una fue representada como una etapa del proceso. No se tomó en cuenta las emisiones generadas por las etapas previas a la refinación, así como la distribución de los petrolíferos y su llegada al usuario final.

e) Metodología de análisis de impacto y tipos de impacto.

La metodología seleccionada fue "CML 2001" (todas las categorías) por ser considerada una de las más completas, maneja 12 categorías de impacto. Para el presente artículo serán consideradas solo dos, las cuales son:

- Potencial de Calentamiento Global (GWP por sus siglas en inglés): la unidad utilizada en esta categoría es de kg de CO_2 equivalente.

Año	Actividad sustantiva			Consumo energético		Intensidad de consumo energético	
2016	Exploración y producción de petróleo y gas	1.11	MMMbpce*	189.08	PJ	170.34	GJ / Mbpce
2017		1.00	MMMbpce	184.24[1]	PJ	184.24	GJ / Mbpce
2016	Refinación de crudo	341.50	MMb	237.40	PJ	695.17	GJ / Mb
2017		279.95	MMb	205.64	PJ	734.56	GJ / Mb
2016	Proceso de gas	1,351.71	MMMpc**	72.63	PJ	53.73	GJ / MMpc
2017		1,187.35	MMMpc	69.79	PJ	58.78	GJ / MMpc
2016	Producción de petroquímicos[2]	2.70	MMt	88.52	PJ	32.79	GJ / t
2017		2.29	MMt	80.99	PJ	35.37	GJ / t

Figura 4. Factores de uso de energía por actividad sustantiva [3].

Año	Actividad sustantiva			Consumo de agua		Intensidad de consumo de agua	
2016	Exploración y producción de petróleo y gas	1,111.55	MMbpce*	2.36[1]	MMm³	2.14	m³ / Mbpce
2017		999.33	MMbpce	2.38	MMm³	2.36	m³ / Mbpce
2016	Refinación de crudo	341.5	MMb	80.70	MMm³	0.24	m³ / b
2017		279.95	MMb	82.54	MMm³	0.29	m³ / b
2016	Proceso de gas	1,351.71	MMMpc**	20.23	MMm³	0.01	m³ / Mpc
2017		1,187.35	MMMpc	22.40	MMm³	0.02	m³ / Mpc
2016	Producción de petroquímicos[2]	2.7	MMt	34.25	MMm³	12.68	m³ / t
2017		2.29	MMt	27.83	MMm³	12.15	m³ / t

Figura 5. Factores de intensidad de consumo de agua por actividad sustantiva. [3].

- Acidificación Terrestre: la unidad utilizada es de kg de SO_2 equivalentes.

B. Análisis de Inventario.

Para el inventario, son necesarias las entradas y salidas del proceso de refinación de cada una de las refinerías, mismas que se encuentran enlistadas en la tabla 2.

Cada una de las entradas y salidas de cada refinería, se introdujeron al programa, realizando un balance de masa, siempre acorde a la unidad funcional. A continuación, se presenta un resumen del proceso.

1) Entradas.

a) Crudo.

Se tomaron los datos reportados por SENER en el Sistema de Información Energética, de acuerdo con el número de barriles por día (bpd) que ingresaron a refinación en el año 2017 (fig. 2).

Para conocer la cantidad de crudo (y de todos los componentes del Sistema) necesarios para producir un litro de gasolina, es necesario hacer los cálculos en relación con la producción de gasolina de las refinerías, mostrada en la fig. 3.

b) Energía.

Para el cálculo de energía necesaria para producir un litro de gasolina, se tomó el factor de "Intensidad de consumo energético" reportado por PEMEX en la referencia [3] y se muestra en la fig. 4.

c) Agua.

De igual manera, se utilizó el factor de "Intensidad de consume de agua" reportado por PEMEX en la Ref. [3] y que se muestra en la fig.5.

Tabla 3. Salidas de emisiones al aire por refinería.

Refinería.	*CO_2 (kg)*	*NO_x (kg)*	*SO_x (kg)*	*COV (kg)*	*PST (kg)*
Cadereyta	10.7	0.01	0.10	0.005	0.002
Madero	42.6	0.02	0.4	0.02	0.01
Minatitlan	14.4	0.01	0.13	0.007	0.003
Salamanca	11.6	0.006	0.11	0.006	0.003
Salina Cruz	12.9	0.007	0.12	0.006	0.003
Tula	8.2	0.005	0.07	0.004	0.002

Tabla 4. Salidas de emisiones al agua por refinería.

Refinería.	*Lodo de refinación (kg)*
Cadereyta	72
Madero	285
Minatitlan	97
Salamanca	78
Salina Cruz	86
Tula	56

2) Salidas.

a) Emisiones al aire.

En este grupo, se introdujeron datos reportados por Pemex en la Ref. [3], tomando en cuenta: CO_2, SO_x, NO_x, Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) y Partículas Suspendidas Totales (PST) enlistadas en la table 3.

b) Emisiones al agua.

Para las emisiones al agua, se tomó en cuenta la cantidad de agua residual más el lodo de refinación, que contiene materia orgánica.

c) Petrolíferos.

Debido a que los procesos de producción de los petrolíferos se encuentran estrechamente relacionados, es necesario introducirlos al software, en este caso se introdujeron los siguientes petrolíferos, siempre tomando en cuenta la cantidad producida cada que se produce un litro de gasolina.

C. Análisis de impacto.

Los datos mencionados en el análisis de inventario fueron introducidos en la herramienta de cálculo OpenLCA. Es preciso señalar que el balance de masa también fue realizado en este software. A continuación, se muestran gráficas por refinería del análisis de impacto que se obtiene de la herramienta.

1) Refinería Cadereyta.

La refinería de Cadereyta opera al 54% de su capacidad. Para la categoría de impacto de "Potencial de Calentamiento Global" (fig. 6), el proceso de obtención de gasolina de la refinería Cadereyta obtuvo un equivalente de 12.29 $kgCO_2e$ por cada litro de gasolina que produce, los cuales se deben al dióxido de carbono obtenido a través de los sistemas de calentamiento debido a la quema de coque, gas y la producción de fuel pesado.

Tabla 5. Salidas de petrolíferos por refinería.

Refinería.	*Gasolina (l)*	*Diesel (l)*	*Gas (cm^3)*	*Coque (l)*	*Kerosina (l)*
Cadereyta	1	0.8	0.12	0.09	0.0001
Madero	1	0.73	0.57	0.09	0.01
Minatitlan	1	0.54	0.40	0.08	0
Salamanca	1	0.60	0.19	0.084	0.22
Salina Cruz	1	0.56	0.34	0.08	0.15
Tula	1	0.44	0.20	0.084	0.33

Figura 6. Resultados de Potencial de Calentamiento Global para Cadereyta.

Figura 7. Resultados de Acidificación para Cadereyta.

Por otro lado, en "Acidificación" (fig.7), obtiene 0.0100 kgSO2 para producir un litro de gasolina, debido a la quema de los mismos elementos, ya que emiten también óxidos de nitrógeno y dióxido de azufre.

2) Refinería Madero.

Madero trabaja al 40% de su capacidad instalada. Para la categoría de "Potencial de Calentamiento Global" (fig.8) obtuvo un total de 45.135 kgCO2e, debido a las emisiones inherentes a la gasolina, así como la quema de gas y coque en los sistemas de calentamiento.

Para la parte de "Acidificación" (fig. 9) obtiene 0.0232 kgSO2e. como resultado de la quema de gas, coque y producción de gasolina y fuel pesado.

Figura 8. Resultados de Potencial de Calentamiento Global para Madero.

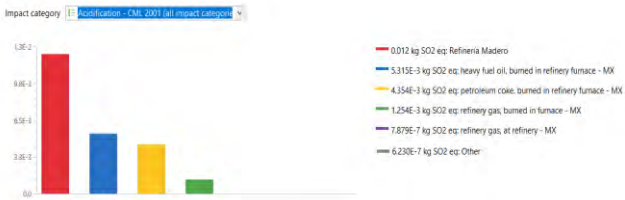


Figura 9. Resultados de Acidificación para Madero.

Figura 10. Resultados de Potencial de Calentamiento Global para Minatitlán.

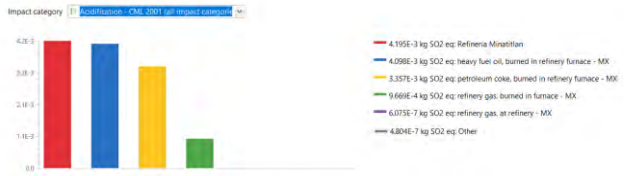


Figura 11. Resultados de Acidificación para Minatitlán.

3) Refinería Minatitlán.

Esta refinería produce al 56% de su capacidad instalada. Los resultados que obtuvo en "Potencial de Calentamiento Global" (fig. 10) son de 16.36 kgCO2e debidos a la producción de gasolina y fuel pesado, así como de los sistemas de calentamiento por la quema de gas y coque.

En "Acidificación" (fig. 11) arrojo 0.0126 kgSO2e. de igual modo debido a la quema de coque y gas, así como emisiones inherentes al proceso de producción de la gasolina en esta refinería.

4) Refinería Salamanca.

Opera al 60% de su capacidad instalada. Sus resultados se muestran en las figuras 12 y 13. Para la categoría "Potencial de Calentamiento Global" obtiene 13.56 kgCO2e por cada litro de gasolina producido. Por otro lado, en "Acidificación obtiene 0.0118 kgSO2e., ambos debido a la quema de coque y gas.

5) Refinería Salina Cruz.

Salina Cruz opera también al 60% de su capacidad y los resultados que proporcionaron sus procesos, se encuentran en las

Figura 12. Resultados de Potencial de Calentamiento Global para Salamanca.

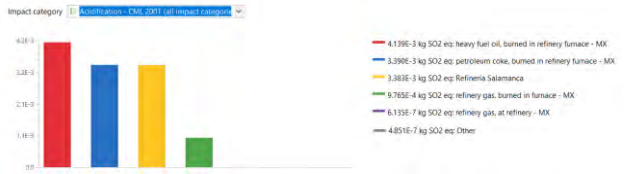


Figura 13. Resultados de Acidificación para Salamanca.

Figura 14. Resultados de Potencial de Calentamiento Global para Salina Cruz.

Figura 15. Resultados de Acidificación para Salina Cruz.

figuras 14 y 15. En "Potencial de Calentamiento Global" obtuvo 14.88 kgCO2e y en "Acidificación" 0.01253 kgSO2e. por cada litro de gasolina, ambos por quema de coque y gas, además de la producción de gasolina y fuel pesado.

6) Refinería Tula.

Tula opera aproximadamente al 70% de su capacidad instalada, los resultados que arrojo para "Potencial de Calentamiento Global" (fig. 16) son de 10.06 kgCO2e de nueva cuenta debido a los sistemas de calentamiento y la quema de gas y coque. En "Acidificación" obtuvo 0.0107 kgSO2e.

D. Interpretación de Resultados.

Todas las refinerías presentaron altos valores en ambas categorías de impacto, debido a la quema de coque y gas, necesaria para la aplicación de calor de las etapas de destilación atmosférica, destilación al vacío, desintegración catalítica, hidrotratamiento y reformación térmica.

Figura 16. Resultados de Potencial de Calentamiento Global para Tula.

Figura 17. Resultados de Acidificación para Tula.

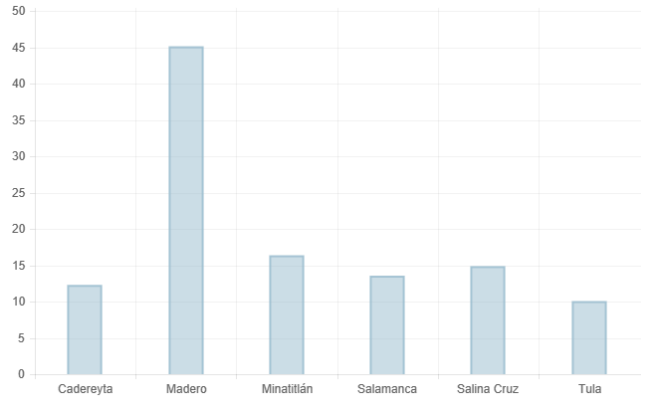


Figura 18. Comparación entre las refinerías del Sistema Nacional de Refinación de la República Mexicana para la categoría de "Potencial de Calentamiento Global".

No obstante, la refinería de Madero reporta una mayor contaminación en comparación con las demás refinerías (fig. 18 y fig. 19). En las tablas 3 y 4, obtiene una mayor cantidad de emisiones al agua y al aire, sin embargo, el análisis de la tabla 5 indica que produce una mayor cantidad de gas que las demás. Gracias a este análisis podemos concluir que los altos valores obtenidos por Madero se deben a que todas las entradas y salidas fueron valoradas con base en la unidad funcional y los litros de crudo necesarios para obtenerla; esta refinería en especial tiene una alta relación entre los barriles que procesa y el bajo porcentaje de gasolina que produce de ellos, además de ser la única que trabaja al 40% de su instalación de procesamiento.

Por otro lado, las refinerías de Minatitlán y Salina Cruz obtienen resultados parecidos para ambas categorías, esto debido a que la cantidad de crudo que necesitan para producir la unidad funcional difiere por 100 ml, además de que sus emisiones al agua y al aire obtienen valores cercanos entre ellas

En contraste, la refinería de Tula, que tiene una eficiencia del 70%, obtiene los menores valores en Potencial de Calentamiento Global, debido a que el análisis de la tabla 5 indica que produce un mayor porcentaje de ligeros, al obtener mayor proceso de gasolinas y querosines, en comparación con

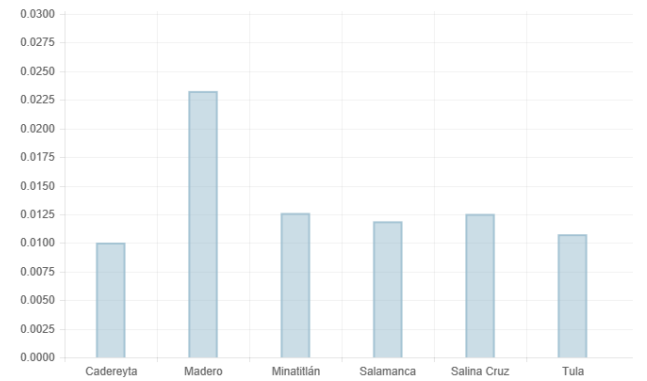


Figura 19. Comparación entre las refinerías del Sistema Nacional de Refinación de la República Mexicana para la categoría de "Acidificación".

las demás refinerías, esto quiere decir que sus requerimientos para los sistemas de calentamiento son menores y puede estar relacionado con que procese un crudo de gravedad API más alta, por lo cual, debe ser más ligero.

Por otro lado, el menor valor para "Acidificación", lo obtiene la refinería Cadereyta debido a que requiere menor cantidad de crudo para producir el litro de gasolina, gracias a ello, los cálculos de emisiones al agua y aire, especialmente en compuestos sulfurosos y nitrogenados, es menor.

IV. Discusión.

El análisis de todas las refinerías como un proceso nos dio una visión más amplia de los sistemas que requieren rehabilitación urgente, el Sistema Nacional de Refinación podría suponer una herramienta útil para iniciar la transición energética desde los procesos actuales. El análisis de ciclo de vida también es una gran herramienta de apoyo para conocer el punto de inicio a un sistema menos emisor.

La situación actual de emisiones de gases de efecto invernadero es crítica, lo cual ha comenzado a materializar los esfuerzos por disminuir el cambio climático, gracias a esto, la industria petrolera tiene la mirada global como principal emisor.

La sustentabilidad en las refinerías es uno de los principales puntos a tratar en la industria petrolera debido a que es el responsable de la mayor parte de las emisiones de esta, para tratar esto, lo primordial es iniciar con la parte medioambiental, el cual a su vez mejoraría el aspecto social.

Si bien, resulta obvio que es necesaria la rehabilitación de todas las refinerías, un punto de inicio podría ser disminuir el consumo de agua cruda y sustituirlo por agua tratada, así como la sustitución del combustible utilizado en los sistemas de calentamiento, una buena opción podría utilizar solo gas natural en lugar del coque de petróleo.

V. Referencias

[1] SENER, «Refinación,» Informes Gobierno de México, Ciudad de México., 2015.

[2] ISO 14044, «Gestión Ambiental- Análisis del ciclo de vida- Requisitos y Directrices.,» 2006.

[3] PEMEX, «Informe de Sustentabilidad,» 2017.

[4] SENER, «Sistema de Información Energética,» 12 Febrero 2019. [En línea]. Available: http://sie.energia.gob.mx.

[5] GreenDelta, «OpenLCA Nexus,» 18 Febrero 2019. [En línea]. Available: https://nexus.openlca.org.

[6] ESU Services, «Public Data for Sustainability,» 12 Febrero 2019. [En línea]. Available: http://esu-services.ch/data/public-lci-reports/.

[7] C. M. P. W. Niels Jungbluth, «Life Cycle Inventories for oil refinery processing and products,» ESU-services Ltd. commissioned by BAFU, BFE & Erdöl Vereinigung, Schaffhausen, Suiza, 2018.

[8] PEMEX, «Base de Datos Institucional,» 20 Marzo 2019. [En línea]. Available: http://ebdi.pemex.com/bdi/bdiController.do?action=cuadro&subAction=applyOptions.

Coeficiente de transferencia de calor en concentrador de canal parabólico con mezcladores estáticos

Vicencio V. Almaraz-Almaraz, Juan Rodríguez-Ramírez, Lilia L. Méndez-Lagunas, Sadoth Sandoval-Torres
CIIDIR Unidad Oaxaca, Instituto Politécnico Nacional
Oaxaca, México
almarazvicencio@gmail.com

Luis G. Barriada-Bernal
Consejo Nacional de Ciencia y tecnología, CIIDIR Unidad Oaxaca, Instituto Politécnico Nacional
Oaxaca, México

Resumen— La disponibilidad limitada de los recursos energéticos tradicionales, derivados del empleo de hidrocarburos, y la creciente demanda energética por parte de los sectores domésticos e industriales; genera la necesidad de desarrollar procesos industriales energéticamente eficientes, en donde se emplean fuentes energéticas alternativas generando procesos energéticos "híbridos". Los concentradores solares de canal parabólico (PTC) son una alternativa para disminuir la carga térmica de diversos procesos en la industria alimenticia, en especial los procesos de secado y evaporación. Estos dispositivos consisten en un cuerpo concentrador de la radiación solar y un elemento colector de calor (HCE) que permite la transferencia de calor hacia un fluido de trabajo. En el presente trabajo se evaluó el efecto del empleo de mezcladores estáticos en forma de cintas torcidas, que modifican el régimen de flujo en el interior del HCE. Se empleó un diseño experimental factorial 3^2, en donde los factores considerados fueron el flujo másico del fluido de trabajo (0.15, 0.20 y 0.25 kg/s) y el empleo de tres configuraciones de mezcladores estáticos (ET, TT1 y TT2). El coeficiente de transferencia de calor se determina a partir del número de Nusselt, calculada a partir de las correlaciones de Dittus-Boelter y la desarrollada por Eiamsa-ard. El empleo de un mezclador estático dentro del HCE incrementa 37 % la transferencia de calor; mientras que la inserción de dos mezcladores incrementa un 62 %; se obtuvieron eficiencias globales del PTC sin emplear cinta torcida (ET) del 64 %, cuando se emplea una cinta torcida (TT1) la eficiencia global es del 68 % y con dos inserciones de cinta torcida (TT2) se obtuvieron valores de eficiencia del 67 %. El empleo de mezcladores dentro del elemento colector de calor mejora la transferencia de calor hacia el fluido de trabajo. El uso de mezcladores estáticos es una estrategia de bajo costo para una mejora en la transferencia de calor en el suministro de energía de proceso con calentadores solares a temperatura intermedias (90-400 °C).

Keywords— Energía solar, Eficiencia térmica, Mezcladores estáticos, Concentradores solares

I. INTRODUCCIÓN

Convertir la energía radiante del sol en calor es muy común desde tiempos históricos y se ha convertido en una tecnología de conversión solar bien desarrollada en la actualidad [1]. Los colectores solares con una clase especial de intercambiadores de calor que transforman la energía de la radicación solar en energía interna de un medio de transporte[2]. El componente principal de cualquier sistema solar es el colector solar; este es un dispositivo que absorbe la radiación solar incidente, la convierte en calor y transfiere este calor a un fluido de trabajo (generalmente aire, agua o aceite) que fluye a través del colector. Las tecnologías para el aprovechamiento de la radiación solar se dividen en tres grupos: baja, media y alta temperatura; también se pueden dividir de acuerdo con su razón de concentración (C), cuando C es mayor a 1 se denominan sistemas de concentración y cuando C es igual a 1 se consideran sistemas de no concentración. La tecnología solar de media temperatura suele tener dos aplicaciones diferentes: la producción de calor en procesos industriales y la generación de electricidad [3]. La tecnología principal para el aprovechamiento del recurso solar a media temperatura es el concentrador de canal parabólico (PTC). Los colectores parabólicos son reflectores curvados alrededor de un eje en forma parabólica lineal, que recogen rayos paralelos alrededor de una línea de enfoque única, donde se coloca un receptor de tubo largo para calentar el fluido de intercambio de calor [4]. El sistema que se coloca en la línea focal del PTC se denomina elemento colector de calor (HCE) y consiste en un tubo con un revestimiento selectivo y es rodeado por un tubo de vidrio antirreflejante.

Recientemente la ingeniería solar térmica tiene el objetivo de mejorar los concentradores de canal parabólico para procesos industriales. Algunas investigaciones están dirigidas al desarrollo de nuevas aplicaciones, nuevos componentes, materiales reflejantes, entre otras, esto con el objetivo de mejorar la eficiencia térmica de concentrador. Una forma de mejorar la eficiencia es producir un alto coeficiente de transferencia de calor por convección para aumentar el intercambio de calor entre la superficie absorbente y el fluido de trabajo [5]. Las técnicas de aumento de transferencia de calor pueden ser descritos en tres categorías: técnicas activas, pasivas y compuestas. Las técnicas pasivas no requieren

ninguna entrada directa de potencia, usan la del propio sistema, lo que conduce a un aumento en la caída de tensión. Generalmente se utilizan modificaciones superficiales o geométricas en el canal de flujo mediante la incorporación de inserciones o dispositivos adicionales [6]. Para un colector de canal parabólico, el factor principal para la transferencia óptima de calor del sol al fluido de trabajo que pasa en el tubo absorbente es tener un alto coeficiente de transferencia de calor por convección [7]. La cinta trenzada o torcida es una técnica que se utiliza ampliamente para aumentar la transferencia de calor [8]. Las técnicas para mejorar la transferencia de calor tienen sus ventajas y limitaciones. En el caso de las cintas trenzadas se han realizado diversos estudios para determinar el mejor rendimiento de este artefacto; para ello se han observado el efecto que tiene dentro del tubo circular. Algunos autores han propuesto modificaciones en los dispositivos que se insertan dentro de los tubos, sin embargo, esto genera costos por lo cual, en lugar de realizar estas modificaciones se han realizado estudios insertando múltiples cintas torcidas para observar su comportamiento dentro del tubo. En la literatura, las aplicaciones de los insertos de cinta retorcida en intercambiadores de calor tubulares han sido ampliamente estudiadas, sin embargo, es importante señalar que no se ha investigado en profundidad el uso de inserciones de cinta retorcidas en el tubo absorbente de un PTC. Sólo unos pocos estudios han sido reportados en la literatura.

Ghadirijafarbeigloo y Zamzamian [7] realizaron una simulación númerica de la transferencia de calor y flujo turbulento en el tubo receptor de un PTC con una cinta retorcida insertada. La aplicación de la cinta da como resultado un mayor rendimiento térmico para flujos de transición.
Velazquez [9] realizó un análisis de la mejora de la eficiencia mediante el uso de una cinta retorcida insertado dentro del tubo absorbedor (tubo de cobre sin cubierta de vidrio) de un PTC. En el estudio realizado el fluido de trabajo fue el agua.
El coeficiente global de pérdias ,U_L, disminuye aproximadamente 1.5 y la eficiencia puede mejorar un 3.5 % cuando se coloca la cinta.

A. *Modelo termodinamico*

El modelo de desempeño térmico de un concentrador de canal parabólico se basa en un balance de energía del elemento colector de calor (HCE) y el colector de un concentrador de canal parabólico. El balance de energía incluye la radiación normal incidente en el colector, pérdidas ópticas tanto del colector y el HCE, pérdidas térmicas del HCE y la ganancia de calor en el HTF (Fluido de transferencia de calor).
La eficiencia instantánea η_c de un colector solar térmico es definido por la siguiente ecuación

$$\eta_c = \frac{\dot{q}'_{util}}{I\,A_a} \tag{1}$$

Donde el calor útil es expresado en relación con el flujo másico, el calor especifico, la temperatura de entrada y de salida del fluido

$$\dot{q}'_{util} = \dot{m}C_{pf}(T_{out} - T_{in}) \tag{2}$$

La energía efectiva solar entrante (Energía solar menos pérdidas) es absorbida por la cubierta de vidrio ($\dot{q}'_{5Solabs}$) y por la superficie selectiva del tubo absorbedor ($\dot{q}'_{3Solabs}$) del HCE. Una parte de la energía que se absorbe en el recubrimiento selectivo se conduce a través del absorbedor ($\dot{q}'_{32Cond}$) y se transfiere al fluido de trabajo (HTF) por convección ($\dot{q}'_{21Conv}$); la energía restante es transmitida de regreso a la cubierta de vidrio por convección ($\dot{q}'_{34Conv}$) y radiación ($\dot{q}'_{34Rad}$) y también una pequeña parte se pierde a través de la abrazadera del soporte del HCE por conducción ($\dot{q}'_{Cond,bracket}$). La energía por radiación y convección pasa después por la cubierta de vidrio por conducción ($\dot{q}'_{45Cond}$) y junto a la energía absorbida por la cubierta de vidrio ($\dot{q}'_{5Solabs}$) se pierde al medio ambiente por convección ($\dot{q}'_{56Conv}$) y radiación ($\dot{q}'_{57Rad}$) como se muestra en la fig. 1.

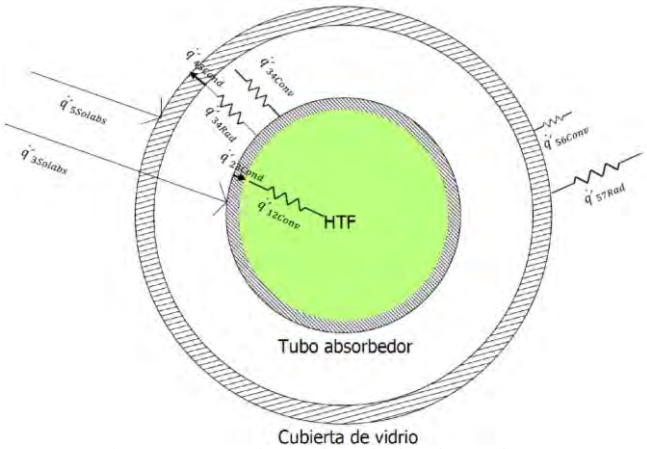


Fig. 1.- Esquema de transferencia de calor en el HCE

B. *Transferenecia de calor por conveccion entre el tubo absorbedor y el fluido de trabajo*

A partir de la ley de enfriamiento de Newton, la transferencia de calor por convección desde la superficie interna del tubo absorbedor al fluido de transferencia de calor (HTF) se determina a partir de la ecuación 3

$$\dot{q}'_{21Conv} = h_1 D_2 \pi (T_2 - T_1) \tag{3}$$

$$h_1 = Nu_{D2}\frac{k_1}{D_2} \tag{4}$$

Donde h_1 representa el coeficiente de transferencia de calor por convección en T_m (W/m^2K^1), D_2 el diámetro interno del tubo absorbedor (m), T_m la Temperatura media de HTF, T_2 la temperatura de la superficie interna del absorbedor, Nu el número de Nusselt basado en diámetro interno del tubo absorbedor y k_1 la conductividad térmica del HTF en T_1 (W/m*K)
Las operaciones típicas de flujo en un HCE están dentro del rango de la región turbulento. El modelo de transferencia de

calor por convección del tubo absorbedor al HTF para el caso del flujo turbulento y de transición, se obtiene a partir del cálculo del número de Nusselt que se calcula a partir de la correlación desarrollada por Dittus-Boelter, de acuerdo con la ecuación 5

$$Nu = 0.023(Re)^{0.8}(Pr)^{0.4} \quad (5)$$

Donde Pr es el número de Prandtl y Re el numero de Reynolds. La correlación de Dittus-Boelter funciona para tubos sin inserciones.

C. Inserciones em el interior del tubo absorbedor

Para calcular el número de Nusselt cuando los tubos están equipados con una cinta torcida se han desarrollado correlaciones, productos de resultados experimentales. Estas correlaciones se escriben en términos de relación de torsión (y/w), número de Reynolds y el número de Prandtl [10]. El cálculo del número de Nusselt para una sola inserción se obtiene a partir de la ecuación 6

$$Nu_2 = 0.224Re^{0.66}Pr^{0.4}\left({}^{y}/_{w}\right)^{-0.6} \quad (6)$$

Cuando se encuentran dos inserciones en el interior del tubo el número de Nusselt se calcula de acuerdo con la Ecuación 7

$$Nu_3 = 0.264Re^{0.66}Pr^{0.4}\left({}^{y}/_{w}\right)^{-0.61} \quad (7)$$

II. METODOLOGIA

Para construir las cintas torcidas es necesario determinar los parámetros de interés, en este caso los parámetros son la longitud de torsión (y), el ancho de la cinta (w) y la razón de torsión (y/w), los detalles de la cinta torcida se muestran en la fig. 2. Para la presente investigación las cintas torcidas están hechas de tiras lámina de acero inoxidable con un grosor de 0.9 mm y una razón de torsión (y/w) igual a 3.

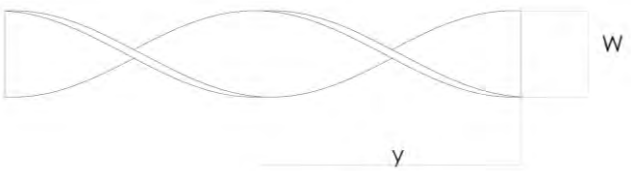


Fig. 2.- Detalles de los parámetros de la cinta torcida

Las cintas torcidas se elaboran retorciendo las tiras de lámina de acero inoxidable, alrededor de su eje longitudinal, manteniéndolos bajo tensión. Las cintas torcidas tendrán una configuración de sentido alternativo, en sentido de las manecillas del reloj y en sentido contrario. La cinta torcida TT2 se obtiene mediante los siguientes pasos:

- Por cada dos torsiones (96 mm) la cinta se corta a ambos lados con una profundidad de corte de 6 mm
- Ambos lados del corte se torcieron simultáneamente a 90 º (Angulo de torsión), para producir un flujo de remolino en dirección opuesta respecto a la longitud del giro anterior.

Para las cintas TT3 se ocupa el mismo método, solo que al colocarse dos al mismo tiempo en el tubo absorbedor se tiene que reducir sus dimensiones, manteniendo la razón de torsión (y/w) igual a tres. En este caso la longitud de torsión (y) es de 24 mm y el ancho (w) de 8 mm. La cinta torcida TT3 se obtiene mediante los siguientes pasos:

- Por cada dos torsiones (48 mm) la cinta se corta a ambos lados con una profundidad de corte de 3 mm
- Ambos lados del corte se torcieron simultáneamente a 90 º (Angulo de torsión), para producir un flujo de remolino en dirección opuesta respecto a la longitud del giro anterior.

Fig. 3.- Cintas torcidas, abajo TT2 y arriba TT3

A. Diseño experimental

Para garantizar condiciones de estado casi estable, solo se consideraron válidas las pruebas con bajas fluctuaciones en las variables ambientales y los parámetros operativos durante el período de prueba de acuerdo con la norma ANSI/ASHRAE, 93-1986. La evaluación experimental se llevó a cabo en el plano terrestre con latitud 17.02714 y longitud -96.72036, en las instalaciones del Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional [CIIDIR IPN Unidad Oaxaca]. Para incrementar el coeficiente de transferencia de calor dentro del tubo absorbedor se insertará dentro la cinta torcida. Se ha desarrollado un modelo experimental de PTC para investigar la transferencia de calor y rendimiento térmico del absorbedor equipado con cinta retorcida. En esta investigación se utilizó un diseño factorial 3^2 ya que este tipo de diseño permite analizar los efectos principales y combinados para cada uno de los factores (Flujo másico, X_1; Cinta Torcida, X_2) sobre las propiedades dependientes como lo son la eficiencia global del concentrador de canal parabólico y la temperatura de salida. La Tabla 1 muestra el resumen del diseño experimental.

Tabla 1.- Diseño experimental

		Cinta torcida		
		1	**2**	**3**
Flujo Másico (kg/min)	**9**	$\eta_{9,1}$	$\eta_{9,2}$	$\eta_{9,3}$
	12	$\eta_{12,1}$	$\eta_{12,2}$	$\eta_{12,3}$
	15	$\eta_{15,1}$	$\eta_{15,2}$	$\eta_{15,3}$

El orden en el que se ejecutaron las condiciones experimentales fue de manera aleatoria esto con el fin de

evitar efectos de factores externos. El control de flujo másico se realizó mediante una bomba y una válvula, para la cinta torcida el número 1 representa el absorbedor sin inserciones, el número 2 representa una cinta torcida con una razón de torsión de 3 y finalmente el número 3 representa dos cintas torcidas inmersos dentro del tubo absorbedor del PTC. Cada Tratamiento dura un día, en un horario de 11:00 am- 4:00 pm, durante 18 días por mes [Condiciones Óptimas de clima]. El número total de tratamientos realizados es de 9 cada uno con sus respectivas replicas. La variable respuesta de interés es la temperatura de salida, el coeficiente convectivo de transferencia de calor y la eficiencia térmica del concentrador de canal parabólico.

La aleatorización de cada uno de los tratamientos se realiza mediante el método de Montecarlo, y para la comprobación de la aleatorización se realizará la prueba de independencia. El análisis de datos se realizará mediante un ANOVA, para observar el efecto de las cintas torcidas y el flujo másico en la variable respuesta. Para realizar la comparación de medias se realizará pruebas de comparaciones múltiples con la prueba de Tukey. En la fig. 4 se observa el esquema del dispositivo experimental que se implementó para la evaluación del concentrador de canal parabólico. Los principales componentes son el tanque de almacenamiento de agua para surtir el flujo masico que pasa por el absorbedor, una válvula de compuerta y la bomba.

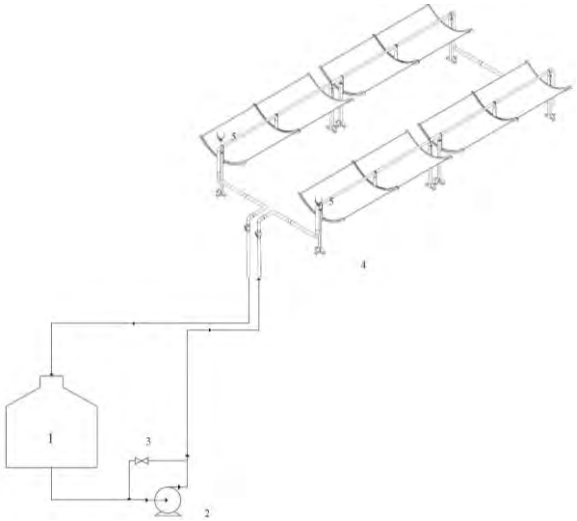


Fig. 4.- Esquema del dispositivo experimental

Como se muestra en el esquema de la figura 4, se conectan 4 concentradores en serie con las características de la tabla 2.

Tabla 2.- Especificaciones del PTC

Parámetro	Valor/Tipo	
Apertura del colector	1.1	m
Longitud del colector	3.06	m
Distancia focal	0.341	m
Área de apertura del colector	3.36	m²
Diámetro exterior de tubo receptor	33.4	mm
Diámetro exterior de la cubierta de vidrio	70	mm
Superficie reflejante	Aluminio Anodizado	
Materia tubo receptor	AISI 304	
Material de cubierta de cristal	Borosilicato	
Reflectancia de la superficie reflejante	0.9	
Emisividad del tubo receptor	0.35	
Absortancia	0.87	

III. Resultados y discusión

Los resultados de la transferencia de calor y el rendimiento del concentrador de canal parabólico con diferentes condiciones en el interior del elemento colector de calor son abordados a continuación.

Para realizar el cálculo de la eficiencia térmica del PTC se tomaron las consideraciones que se muestran en la tabla 3, junto con las propiedades del PTC mostradas en la tabla 2 y las propiedades del fluido de trabajo que se muestran en la tabla 4.

Tabla 3.- Consideraciones para el cálculo de eficiencia

Consideraciones				
Razón de torsión	3			y/w
Flujo másico	0.15	0.2	0.25	kg/s

Tabla 4.- Propiedades del fluido de trabajo

Densidad 20℃	998	kg/m³
Viscosidad cinemática	$1.004*10^{-6}$	m²/s
Viscosidad dinámica (20℃)	$1.002*10^{-3}$	kg/m*s
Conductividad Térmica (20℃)	0.614	w/m*K
Capacidad Calorífica (20℃)	4.186	kJ/kg*K

La eficiencia de un concentrador de canal parabólico se define como la relación entre el calor útil y la energía solar incidente sobre el colector por el área de apertura.

Los resultados de la transferencia de calor y el rendimiento del concentrador de canal parabólico con diferentes condiciones en el interior del elemento colector de calor son abordados a continuación. Para la evaluación de concentrador de canal, los niveles de flujo másico son los siguientes:

- 0.15 kg/s (9 kg/min o 9 l/min)
- 0.20 kg/s (12 kg/min o 12 l/min)
- 0.25 kg/s (15 kg/min o 15 l/min)

Las distintas condiciones en el interior del elemento colector de calor se manipulan cambiando la cinta torcida, en este caso el numero 1 (ET) representa el tubo absorbedor sin inserción, el numero 2 (TT1) cuando se inserta una cinta torcida y el numero 3 (TT3) indica dos cintas torcidas.

En la gráfica de la figura 5 se muestra el perfil de temperaturas del fluido de trabajo a la salida del elemento colector de calor. Se observa incremento de temperaturas, al inicio del día, las temperaturas son menores y van aumentando de manera gradual. Las temperaturas mínimas a la salida del tubo absorbedor están alrededor de los 30 ºC, mientras que las mayores son alrededor de 68 ºC. Para un flujo de 0.15 kg/s las

temperaturas más altas van desde los 62 a los 68 ºC, para un flujo de 0.20 kg/s las temperaturas más altas van desde los 61 a los 66 ºC, y finalmente para un flujo de 0.25 kg/s las temperaturas más altas alcanzadas van desde los 58 a los 64 ºC.

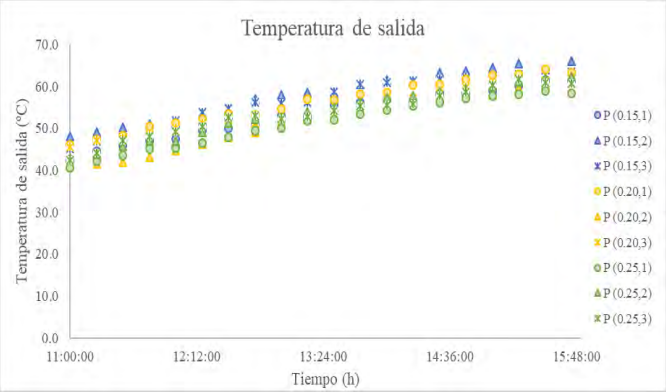


Figura 5.- Temperatura a la salida del HCE

En la figura 6 se muestra la diferencia de entre la temperatura a la entrada (T_i) y la temperatura a la salida (T_o) del tubo absorbedor. Se puede observar que existe tres bloques, donde el factor diferencial es el flujo másico. Se puede observar la diferencia entre aplicar uno u otro tipo de cinta torcida.

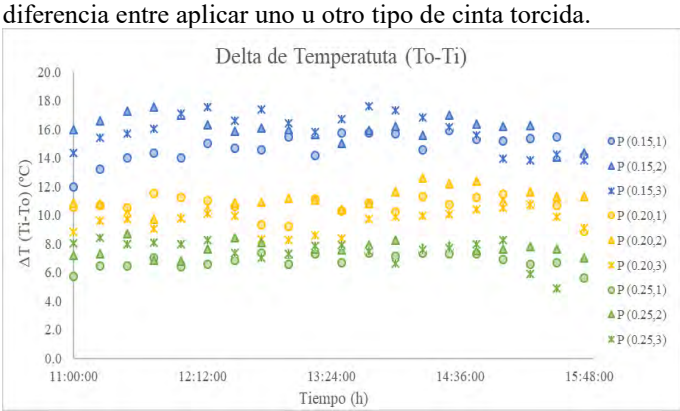


Figura 6.- Diferencia de temperatura entre la entrada y la salida del HCE

Las deltas de temperaturas más altas se pueden observar a flujos másicos bajos, esto se puede asociar a que existe una baja remoción de calor, debido a que las velocidades bajas provocan bajas turbulencia, es decir, el calor no se mueve con rapidez, haciendo más amplio la diferencia de temperatura.

Al comparar la eficiencia del concentrador con las diferentes condiciones fijas, se observa que existe una diferencia entre una y otra condición. Se aplica una Anova de dos vías como prueba estadística para observar si el uso de la cinta torcida y el flujo másico son significativos para la eficiencia del concentrador, y observar también la correlación entre ambos factores. La evaluación se hace con un nivel de significancia de α=0.05 y se emplea el software statistica 7.

Al emplear el Anova se obtienen valores de P menores a 0.05, por lo cual se rechaza la hipótesis nula de que todas las medias de eficiencia son iguales, la hipótesis alternativa planteada es que al menos una de las medias de eficiencia es diferente. Para saber que media es diferente se realiza la prueba de Tukey.

La fig. 7 muestra el perfil de eficiencia para cada una de las condiciones del concentrador de canal parabólico, y la fig. 8 muestra los diagramas de caja, que muestran las medias de eficiencia en funcion del tipo de condición evalauada.

Los valores de media de eficiencia oscilan entre 0.53 y 0.78 (53 y 78 %). Se observa un comportamiento similar, haciendo una agrupación de bloques.

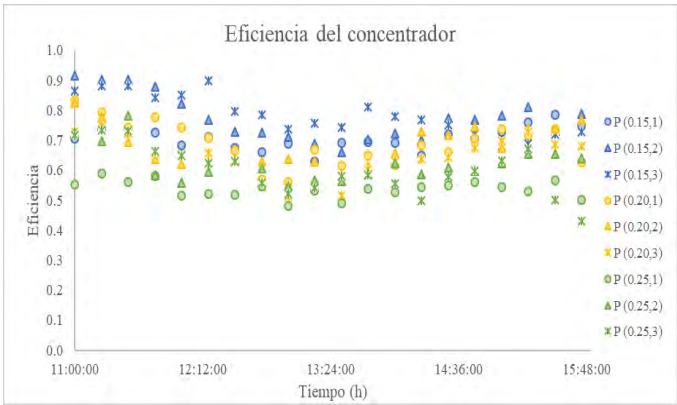


Figura 7.- Curva de eficiencia del concentrador de canal parabólico

La tabla 5 muestra el número de Nusselt calculados a partir de las correlaciones de la ecuación 5, 6 y 7. Los cálculos teóricos muestran que con las inserciones se obtienen un mayor coeficiente de transferencia de calor.

La tabla 5 también muestra las eficiencias obtenidas de manera experimental del concentrador de canal parabólico. Cuando se comparan todos los tratamientos, el efecto de la interacción, la eficiencia más alta obtenida (77.91 %) es insertando dos cintas trenzadas en el interior del elemento colector de calor y con un flujo muy bajo (0.15 kg/s), Cuando se compara las cintas trenzadas, el efecto de las columnas, la eficiencia más alta (68 %) se logra insertando una sola inserción en el HCE y cuando se comparan los flujos, el efecto de las filas, la eficiencia más alta (74 %) se logró con el flujo más bajo (0.15 kg/s).

Tabla 5.- Coeficientes de trasferencia de calor

Flujo másico	Número de Reynolds	Número de Nusselt	Coeficiente convectivo de transferencia de calor	Eficiencia Promedio Experimental del PTC
Sin inserción (1)				
(kg/s)	Re	Nu_1	hfi_1 (W/m²K)	%
0.15	8008.60	120.29	3103.24	70.5
0.2	10678.14	151.42	3906.31	68.16
0.25	13347.67	181.01	4669.76	53.52
Con una sola inserción (2)				
(kg/s)	Re	Nu_2	hfi_2 (W/m²K)	%
0.15	8008.60	172.18	4441.86	76.52
0.2	10678.14	208.18	5370.63	67.54
0.25	13347.67	241.21	6222.79	61.44
Con dos inserciones (3)				
(kg/s)	Re	Nu_3	hfi_3 (W/m²K)	%
0.15	8008.60	200.71	5177.86	77.91
0.2	10678.14	242.67	6260.51	64
0.25	13347.67	281.18	7253.88	59.29

La tabla 5 también muestra las eficiencias obtenidas de manera experimental del concentrador de canal parabólico. Cuando se comparan todos los tratamientos, el efecto de la interacción, la eficiencia más alta obtenida (77.91 %) es insertando dos cintas trenzadas en el interior del elemento colector de calor y con un flujo muy bajo (0.15 kg/s), Cuando se compara las cintas trenzadas, el efecto de las columnas, la eficiencia más alta (68 %) se logra insertando una sola inserción en el HCE y cuando se comparan los flujos, el efecto de las filas, la eficiencia más alta (74 %) se logro con el flujo más bajo (0.15 kg/s).

La Figura 8 muestra las curvas de los números de Nusselt generados a partir de tres flujos másicos dentro del elemento colector de calor, así mismo se muestra el coeficiente convectivo de calor, que aumenta claramente con las inserciones dentro del elemento colector de calor. Cuando el HCE no cuenta con inserciones tanto el número de Nusselt como el coeficiente convectivo de calor son muy bajos, caso contrario cuando tiene inserciones.

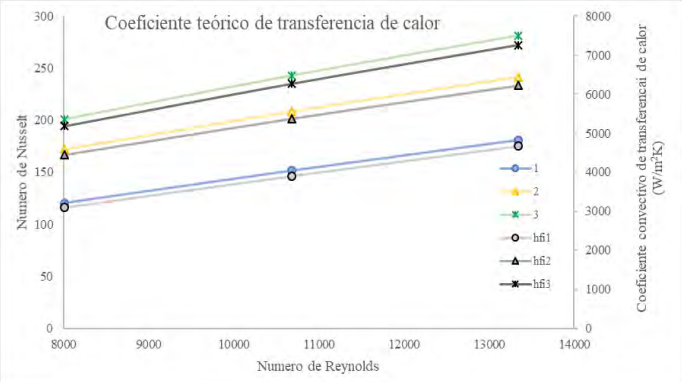


Figura 8.- Comparación del comportamiento teórico de las cintas torcidas

IV. Conclusiones

En este trabajo, se realizo un estudio experimental para evaluar el comportamiento térmico de un concentrador de canal parabólico insertando cintas torcidas en el tubo absorbedor. El dispositivo experimental fue diseñado y realizado en CIIDIR IPN Unidad Oaxaca. El Comportamiento térmico se evalúa mediante análisis de energía

El estudio experimental llevado a cabo demuestra que la configuración en el interior del tubo absorbedor del elemento colector de calor influye en su eficiencia. El mezclador estático en forma de cintas trenzadas provoca una mayor turbulencia en el interior del tubo absorbedor provocando una mayor transferencia de calor al fluido. La eficiencia global del concentrador de canal parabólico esta fuertemente influenciado por el flujo másico y por las cintas trenzadas.

Reconocimientos

Los autores agradecen al Instituto Politécnico Nacional de México por el apoyo financiero proporcionado a través del Proyecto SIP: 20195242. Además, los autores agradecen a CONACyT México.

Referencias

[1] D. Y. Goswami, *Principle of Solar Engineerng*, Third Edit. New York: CRC Press, 2015.

[2] S. A. Kalogirou, "Solar thermal collectors and applications", *Prog. Energy Combust. Sci. 30*, vol. 30, pp. 231–295, 2004.

[3] J. antonio Carta-Jonzález, R. Calero-Pépez, A. Colmenar-Santos, y M. A. Castro-Gil, *Centrales de energías renovables*, Primera Ed. Madrid: Pearson, 2009.

[4] A. M. De Oliveira Siqueira, P. E. N. Gomes, L. Torrezani, E. O. Lucas, y G. M. Da Cruz Pereira, "Heat transfer analysis and modeling of a parabolic trough solar collector: An analysis", en *Energy Procedia*, 2014, vol. 57.

[5] O. A. Jaramillo, M. Borunda, K. M. Velazquez-Lucho, y M. Robles, "Parabolic trough solar collector for low enthalpy processes: An analysis of the efficiency enhancement by using twisted tape inserts", *Renew. Energy*, vol. 93, pp. 125–141, 2016.

[6] C. N. Kumar y P. Murugesan, "Review on Twisted Tapes Heat Transfer Enhancement", *Int. J. Sci. Eng. Res.*, vol. 3, núm. 4, pp. 1–9, 2012.

[7] S. Ghadirijafarbeigloo, A. H. Zamzamian, y M. Yaghoubi, "3-D Numerical Simulation of Heat Transfer and Turbulent Flow in a Receiver Tube of Solar Parabolic Trough Concentrator with Louvered Twisted-tape Inserts", *Energy Procedia*, vol. 49, pp. 373–380, ene. 2014.

[8] K. S. Jafar y B. Sivaraman, "Thermal performance of solar parabolic trough collector using nanofluids and the absorber with nail twisted tapes inserts", *Int. Energy J.*, vol. 14, núm. 4, pp. 189–198, 2014.

[9] K. M. Velazquez-Lucho, "Construcción y Evaluación de un Concentrador Solar de Canal Parabólico para Calor de Proceso de baja Entalpía", UNIVERSIDAD VERACRUZANA, 2014.

[10] S. Eiamsa-ard, C. Thianpong, y P. Eiamsa-ard, "Turbulent heat transfer enhancement by counter/co-swirling flow in a tube fitted with twin twisted tapes", *Exp. Therm. Fluid Sci.*, vol. 34, núm. 1, pp. 53–62, 2010.

Análisis de la respuesta de un reactor avanzado de agua en ebullición ante un accidente

M.C. María Felicia Jiménez Lavié
M.C. Edgar Salazar Salazar

Departamento de Sistemas Energéticos
Facultad de Ingeniería, UNAM
Ciudad de México
felicia0387@gmail.com

***Resumen*— Actualmente el grado de avance de una sociedad está estrechamente ligado al consumo de energía y la tendencia en su demanda va en aumento. La mayor parte de la energía que se consume a nivel mundial se genera quemando combustibles fósiles, lo que ha traído como consecuencia el incremento de la concentración de Gases Efecto Invernadero (GEI) y con ello un aumento de la temperatura media global. Entre las distintas fuentes de energía primaria disponibles actualmente la energía nuclear representa una de las opciones que permite producir energía en condiciones ambientalmente satisfactorias debido a su baja emisión de GEI.**

Después del accidente de la Central Nuclear de Fukushima-Daiichi se presentan nuevos retos en la respuesta de los reactores nucleares ante un accidente. Entre los reactores más recientes se encuentra el Reactor Avanzado de Agua en Ebullición (ABWR), esta tecnología proporciona una mejor respuesta a accidentes como el de Fukushima, por lo que es de suma importancia saber su respuesta a accidentes de este tipo. En este trabajo se analizará cómo responde este reactor a los accidentes más severos como el de base de diseño, analizando el funcionamiento de los diferentes sistemas de seguridad de esta tecnología de reactor así como van variando los parámetros más importantes ante los siguientes tres eventos de Accidente con Perdida de Refrigerante (LOCA): (1) Ruptura de una línea de vapor en el interior del pozo seco, (2) Ruptura de una línea de agua de alimentación dentro del pozo seco,(3) Grieta de tamaño medio en la vasija del reactor, para este análisis se hará uso de los simuladores académicos del OIEA.

Keywords—componentes; formato; estilo; hasta 5 palabras claves.

I. ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE

La energía es, sin lugar a dudas, uno de los temas de vital importancia para el desarrollo de la humanidad. El grado de avance de una sociedad está estrechamente ligado al consumo de energía en general, y a la electricidad en particular. La industria, el transporte, el comercio, el sector residencial, en fin, toda la actividad humana requiere de energía [1], por lo que no es tan fácil disponer de la energía necesaria que cumpla los requisitos de disponibilidad, economía, abundancia, y sustentabilidad [2]. Actualmente la mayor parte de la energía eléctrica, térmica y motriz que se consume a nivel mundial se genera quemando combustibles fósiles: carbón, gas natural y petróleo. El resultado del uso dominante de estos combustibles ha traído como consecuencia el incremento de la concentración de gases efecto invernadero (GEI), y con ello un aumento de la temperatura media del planeta.

Las proyecciones de emisiones de GEI cambian de acuerdo con las políticas energéticas y leyes que se apliquen buscando mayor participación de fuentes alternas como la solar, la biomasa, la hidráulica, la geotermia, la eólica y la nuclear, por su baja contribución a las emisiones de GEI [3].

Entre las distintas fuentes de energía primaria disponibles en la actualidad, la energía nuclear representa una de las opciones que permite producir energía en condiciones ambientalmente satisfactorias. De hecho, si se considera únicamente la etapa de generación eléctrica, la emisión de gases de efecto invernadero es prácticamente nula [1].

El uso pacífico de la energía nuclear comenzó aproximadamente en 1950, con los reactores prototipo, los cuales han ido evolucionando en los años. En la actualidad existen 452 reactores nucleares aproximadamente operando en 30 países, cinco entre ellos generan 40% o más de su energía eléctrica total con energía nuclear, de estos reactores el 80 % aproximadamente son PWR o BWR [4].

En la historia de la energía nuclear ha habido numerosos incidentes. Los considerados más graves teniendo en cuenta la Escala Internacional de Eventos Nucleares (INES) han sido: el producido en marzo de 1979 en la central de Three Mile Island, en Pensilvania, Estados Unidos; en abril de 1986 en la central de Chernóbil, en Ucrania y en marzo del 2011 en la central de Fukushima- Daiichi [5]. Cada uno de estos accidentes, en especial el más reciente ha llevado a nuevos retos en la respuesta de los reactores ante un accidente.

Entre los reactores más recientes se encuentra el Reactor Avanzado de Agua en Ebullición (ABWR, por sus siglas en inglés), esta tecnología proporciona una mejor respuesta a accidentes como el de Fukushima y a los ocurridos anteriormente, por lo que es de suma importancia saber su respuesta ante accidentes. De ahí que surge el interés y la pertinencia de analizar su desempeño; en el desarrollo de este trabajo se analizará cómo responden los reactores ABWR ante ciertos accidentes para ellos se empleará los simuladores

académicos del OIEA, el desempeño de estos reactores durante un accidente.

El máximo accidente creíble o Accidente Base de Diseño (DBA, por sus siglas en inglés), corresponde con los accidentes más significativos del criterio de fallo único. Los DBA son un conjunto de accidentes postulados frente a los cuales se deben incluir métodos específicos de protección y mitigación en el reactor, de forma que éste pueda afrontar estos accidentes sin exceder los límites autorizados. Entre los diferentes DBA considerados el Accidente con Pérdida de refrigerante (LOCA, por sus siglas en inglés), está considerado como uno de los peores accidentes, debido a que no se considera un solo accidente, sino todo un espectro de distintos accidentes; es por eso que ha sido uno de los más preocupantes y estudiados desde los inicios de la energía nuclear [6]. Los LOCA provocan una pérdida del inventario de refrigerante del RCS, los que pueden resultar debido a roturas en las tuberías del sistema de refrigeración, o bien debido a la apertura inadvertida de alguna válvula de alivio y seguridad, entre otros.

Tomando en cuenta la importancia del análisis de los LOCA y los eventos que vienen predeterminados en el simulador del reactor ABWR; se decidió analizar tres eventos de pérdida de refrigerante en tres sistemas diferentes para este reactor y así observar cómo evolucionan y responden los diferentes sistemas ante accidentes de este tipo; los eventos que se analizarán son: (1) Ruptura de una línea de vapor en el interior del pozo seco, (2) Ruptura de una línea de agua de alimentación dentro del pozo seco,(3) Grieta de tamaño medio en la vasija del reactor.

II. Reactor Avanzado de Agua en Ebullición

El reactor ABWR es un diseño mejorado del BWR. Fue desarrollado por General Electric en la década de los años 80, como un reactor de tercera generación, en cooperación con Hitachi y Toshiba. Fue certificado por la NRC en 1997 [1]. Este reactor describe un ciclo Rankine directo, tiene una capacidad de generación eléctrica de 1350 MWe y una potencia térmica de 3926 MWt.

Entre las características sobresalientes del ABWR se destacan:

- Vida de útil de 60 años.
- Reducción de la generación de residuos radioactivos a menos de 100 m^3/año.
- El ciclo de operación de 18 meses y hasta un máximo de duración de 24 meses.
- Tiempo de recarga de 43 a 45 días para cada ciclo de combustible, de ahí una disponibilidad superior a 87%.
- Período de construcción de 48 a 54 meses, medido desde el primer colado hasta la entra en operación comercial.
- Menor costo de capital (20%) con respecto a diseños anteriores.
- Límite de dosis ocupacional menor de 1.0 Sv*persona/ año del reactor.
- Probabilidad de daño al núcleo del reactor, menor de 10^{-5} por año de operación del reactor.

Una característica única de los ABWR son los sistemas de seguridad. Tiene tres divisiones completamente independientes y redundantes. La separación es mecánica y eléctrica. Cada división tiene acceso independiente a fuentes redundantes de corriente alterna. Para aumentar la seguridad, cada división tiene su propio generador diésel de emergencia. La separación también es física: cada división está separada por paredes a prueba de incendio y localizadas en cuadrantes diferentes dentro del edificio del reactor [1].

A. Sistemas de enfriamiento de emergencia del núcleo.

Los Sistemas de enfriamiento de emergencia del núcleo (ECCS, por sus siglas en inglés) Estos sistemas se encargan de mantener el núcleo a una temperatura segura para evitar que sufra cualquier tipo de daño, [7]. Para este reactor los ECCS se dividen de la siguiente manera:

Para alta presión:

- Sistema de alta presión de inundación del núcleo (HPCF, por sus siglas en inglés).
- Sistema de enfriamiento del núcleo con el reactor aislado (RCIC, por sus siglas en inglés).

Sistema de despresurización automática (ADS, por sus siglas en inglés).

Para baja presión:

- Sistema de baja presión de llenado del núcleo (LPF, por sus siglas en inglés L).
- Sistema de remoción de calor residual (RHR, por sus siglas en inglés).

III. Simuladores de propósitos académicos del Organismo Internacional de Energía Atómica

El Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) patrocina el desarrollo de simuladores de reactores nucleares para apoyar a los estados miembros de la organización para la educación de sus profesionales del área nuclear. El objetivo del programa es proveer una compresión de las características de operación, sistemas de control de la reactividad, sistemas de seguridad, respuestas a transitorios o accidentes, de una variedad de plantas.

Estos constituyen instrumentos de capacitación para profesores universitarios e ingenieros que imparten temas de energía nuclear, y también se les facilitan directamente a estudiantes y científicos interesados en ampliar su compresión del tema. Presentan una respuesta dinámica con la fidelidad suficiente para proporcionar respuestas de la planta durante operaciones normales y/o en situaciones de accidente. Presentan una interfaz usuario-máquina que imita la instrumentación real del panel de control, incluido el sistema de visualización de la planta y, lo que es más importante,

permite la interacción del usuario con el simulador durante la operación de la planta simulada.

El organismo coordina el suministro y desarrollo de esos programas de simulación, patrocina cursos y talleres de capacitación, distribuye documentación y programas de computadora [8].

Entre los programas de simulación patrocinados por el OIEA se encuentran:

- Simulador de Reactor de Agua Presurizada, desarrollado por Micro-Simulation Technology of USA, el cual emplea el software PCTRAN. Este simulador es un PWR genérico de dos lazos y de 600 MWe, con generador de vapor en forma de U invertida.
- Simulador de Reactor Avanzado de Agua Presurizada (APWR, por sus siglas en inglés), desarrollado por Cassiopeia Technologies Inc of Canadá, el mismo se basa en un diseño de PWR de 600 MWe con sistemas pasivos de seguridad, muy similar al AP-600 de Westinghouse.
- Simulador de Reactor de Agua en Ebullición, desarrollado por Cassiopeia Technologies Inc , el mismo representa un ABWR típico de 1300 MWe con bombas internas de recirculación y un sistemas de barras de control con movimientos finos.
- Simulador de Reactor de Agua-Pesada Presurizada (PHWR, por sus siglas en inglés), desarrollado por Cassiopeia Technologies Inc y se basa en un Reactor Candu de 900 MWe.
- Simulador del Reactor Avanzado de Agua Pesada Presurizada (APHWR, por sus siglas en inglés), desarrollado por Cassiopeia Technologies Inc from Canadá, se basa en un ACR-700.
- Simulador de Reactor Avanzado de Agua en Ebullición, el cual representa el diseño del Reactor Económico Simplificado de Agua en Ebullición (ESBWR, por sus siglas en inglés) de General Electric, el mismo fue diseñado por Cassiopeia Technologies Inc.
- Simulador del reactor WWER-100, diseñado por Instituto de Ingeniería y Física de Moscú, Rusia.

Es importante destacar que los equipos y procesos modelados en estos simuladores con fines académicos representan características reales de los reactores, aunque como su propósito es académico, hay simplificaciones necesarias y suposiciones hechas en los modelos, por lo que las respuestas manifestadas por el simulador, en situaciones de accidente, no deben utilizarse con fines específicos de la central; tales como: el diseño, la evaluación de la seguridad, la concesión de licencias o la capacitación de los operadores, [9].

A. Simulador del Reactor Avanzado de Agua en Ebullición.

El simulador del ABWR V.3 representa un ABWR típico de 1300 MWe, el cual cubre las operaciones básicas de la central nuclear (NPP, por sus siglas en inglés) y las respuestas de la planta ante eventos de mal funcionamiento, los cuales pueden conducir a la parada del reactor o al disparo de la turbina.

Este simulador tiene 9 pantallas de visualización interactiva, cada pantalla tiene la misma información en la parte superior y en la parte inferior. En la parte superior de cada pantalla se muestran 21 alarmas de la planta y anuncios, los cuales indican los cambios importantes en la planta que requieren acción del operador; en la parte inferior de cada pantalla se muestran los valores de mayor importancia en la planta como son: potencia neutrónica, potencia térmica, potencia de salida del generador, presión del reactor, flujo en el núcleo, nivel de agua del reactor, flujo de agua de alimentación y temperatura media del combustible, [8].

Este programa de simulación presenta un modelo dinámico que consiste de un número de módulos de subsistemas (reactividad en el núcleo, reactividad de las barras de control, flujo neutrónico, presión del domo, entre otras) que se encuentran interconectados.

El simulador también cuenta con tareas programadas basadas en los eventos (transitorios y/o accidentes) más comunes en una planta ABWR. Estos eventos resultan de gran utilidad para observar la respuesta de los diferentes sistemas de esta tecnología, [8]. De los 18 eventos que presenta el simulador se van analizar los 3 anteriormente mencionados, puesto que son los que permiten analizar la respuesta del reactor ante LOCA.

IV. SIMULACIÓN DE LOS EVENTOS Y RESULTADOS

A continuación, se describe la evolución de cada uno de los eventos simulados, en un transcurso de 2 horas. Se hizo el análisis para cada LOCA por separado y se observó la evolución de los parámetros más importantes, así como la actuación de los ECCS.

A. Ruptura de una línea de vapor en el interior del pozo seco.

El ABWR cuenta con cuatro líneas de vapor principal cuya función es la de llevar el vapor producido en la Vasija a presión del reactor (RPV, por sus siglas en inglés) hasta el sistema principal de vapor de la turbina. El siguiente evento simula una rotura de una de las líneas de vapor principal antes de la válvula principal de aislamiento de vapor de la contención del pozo seco como se puede observar en la Figura 1.

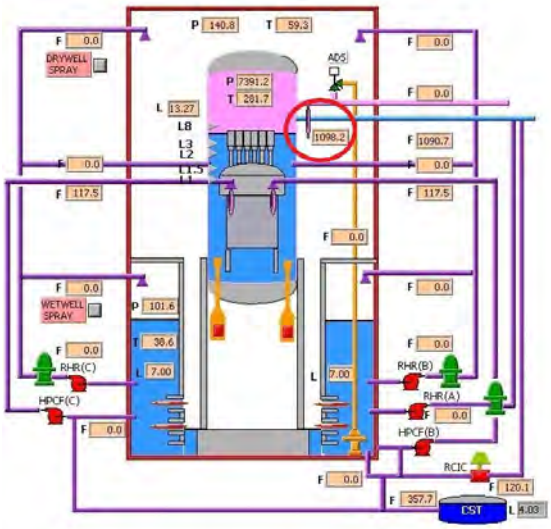


Figura 1. Ruptura de una línea de vapor principal dentro del pozo seco.

Desarrollo del evento.

Una vez iniciado el evento comenzará a incrementar el flujo de vapor a través de la ruptura de una de las líneas de vapor principal, esto provocará una despresurización de la RPV, ver y una presurización del pozo seco, lo que traerá como consecuencia la detección de una condición de LOCA, conduciendo a Disparo o parada rápida del reactor (SCRAM, por sus siglas en inglés) por:

- Alta presión en el pozo seco a los 20 segundos.

Después de esto se dan otras señales de SCRAM:

- Cierre de las válvulas de aislamiento del vapor principal (MSIV, por sus siglas en inglés) a los 25 segundos.
- Alto nivel de agua en el reactor a los 3 min.

Como el domo del reactor se despresuriza, hay más ebullición en el núcleo, por tanto, hay más fracción volumétrica de vapor, el resultado es un cambio negativo de la reactividad, que lleva a una disminución de la potencia térmica del reactor, que a su vez provoca una disminución de la temperatura del refrigerante. Cabe resaltar que, aunque disminuya la temperatura del refrigerante no hay un incremento de la reactividad debido al SCRAM del reactor.

Después de la detección del LOCA a los 20 segundos aproximadamente de haberse iniciado el evento:

- Se activarán los ECCS con el objetivo de mantener al núcleo a una temperatura adecuada en la cual no sufra ningún daño. Cuando entren en servicio los ECCS se dispararán las bombas de agua de alimentación.
- A los 20 segundos aproximadamente se cerrarán las MSIV con el fin de aislar la contención, por lo que después de esto comienza a aumentar la presión de la RPV, lo que a su vez provoca un aumento del flujo de vapor por la rotura, incrementando la presión en el pozo seco.

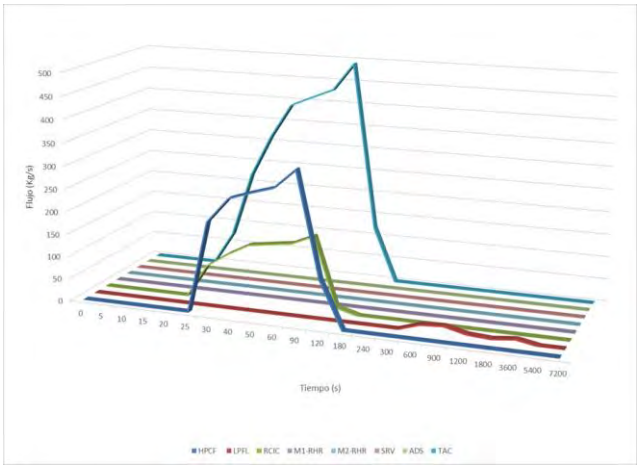
Debido a la ausencia del flujo de vapor yendo hacia la turbina, la presión de la válvula de control de esta decrecerá rápidamente, el resultado es una baja potencia en turbina que concluye en un disparo de turbina a los 78 segundos aproximadamente, por lo que disminuirá la potencia de salida del generador.

Actuación de los sistemas de enfriamiento del núcleo.

Con la detección del LOCA se activarán los ECCS, el primero en actuar será el RCIC debido al disparo de las bombas de agua de alimentación y al aislamiento de la RPV, inmediatamente después comenzará a funcionar el HPCF, ambos con el objetivo de mantener el inventario del refrigerante dentro de la RPV. A los 180 segundos debido al alto nivel de refrigerante en la vasija del reactor dejan de actuar el HPCF y el RCIC. como la presión de la RPV sigue disminuyendo el nivel de refrigerante en el reactor comienza a aumentar, después de un período de tiempo cuando haya disminuido la presión de la RPV, iniciará el LPFL (300 segundos aproximadamente), en la Gráfica 1 se puede observar el flujo de los diferentes ECCS en el transcurso del tiempo.

B. Ruptura de una línea de agua de alimentación dentro del pozo seco.

El ABWR cuenta con dos líneas de agua de alimentación cuya función principal es llevar el agua de alimentación desde el sistema de agua de alimentación y el condensador hasta la RPV. El siguiente evento simula una ruptura de una de las líneas de agua de alimentación en el interior del pozo seco como se puede observar en la Figura 2.



Gráfica 1. Variación del flujo de los diferentes ECCS al transcurrir el tiempo. Nota: M1-RHR es el modo de enfriamiento de la contención del RHR y M2-RHR es el modo de enfriamiento de la alberca de supresión del RHR.

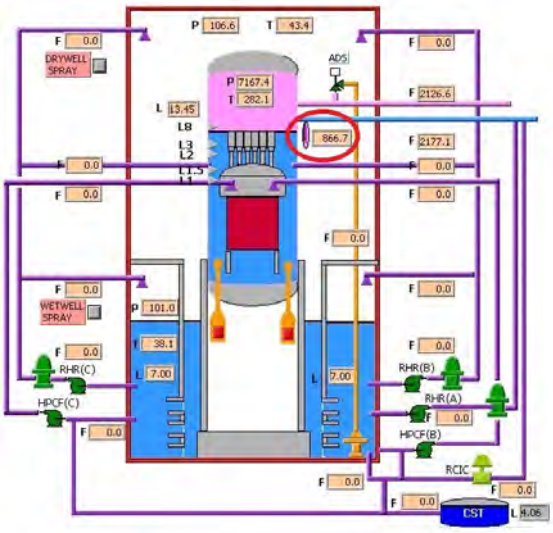


Figura 2. Rompimiento de una línea de agua de alimentación dentro del pozo seco.

Desarrollo del evento.

Una vez iniciado el evento comenzará a incrementar el flujo de agua de alimentación a través de la ruptura de una de las líneas de agua de alimentación, lo que provocará una presurización del pozo seco; la consecuencia es la detección de una condición de LOCA, conduciendo a SCRAM del reactor por:

- Alta presión en el pozo seco a los 10 segundos.

Después de esto se dan otras señales de SCRAM:

- Cierre de las MSIV a los 15 segundos.
- Alta presión del reactor a los 25 segundos.
- Bajo nivel de agua en el reactor a los 60 minutos.

Debido a esta ruptura, el nivel del agua del reactor cae, por lo que el volumen de vapor en el domo aumentará, lo que a su vez provoca una ligera disminución de la presión en la RPV, el resultado es un ligero aumento de la fracción volumétrica de vapor que resulta en un cambio negativo de la reactividad, que lleva a una disminución de la potencia térmica del reactor, que a su vez provoca una disminución de la temperatura del refrigerante. Cabe resaltar que, aunque disminuya la temperatura del refrigerante no hay un incremento de la reactividad debido al SCRAM del reactor.

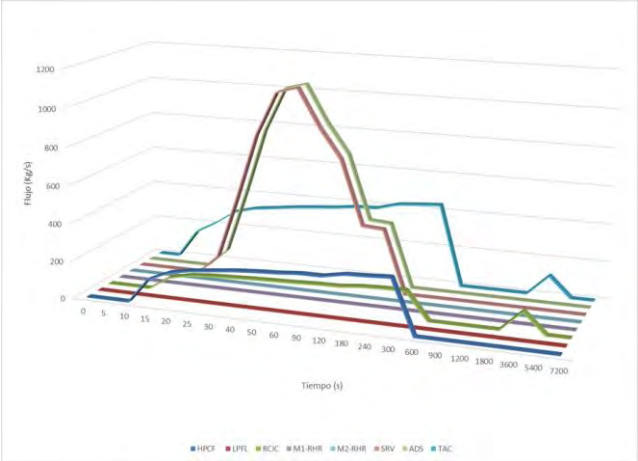
Después de la detección del LOCA a los 10 segundos aproximadamente de haberse iniciado el evento:

- Se activarán los ECCS con el objetivo de mantener al núcleo a una temperatura adecuada en la cual no sufra ningún daño. Cuando entren en servicio los ECCS se dispararán las bombas de agua de alimentación.
- A los 15 segundos aproximadamente se cerrarán la MSIV con el fin de aislar la contención, por lo que después de esto comienza a aumentar la presión de la RPV, resultando una alarma por alta presión en la RPV a los 20 segundos, por lo que se abrirán las Válvulas de Alivio y Seguridad (SRV, por sus siglas en inglés) con función de Sistema de Despresurización Automática (ADS, por sus siglas en inglés) para compensar este aumento de presión.

Debido a la ausencia del flujo de vapor yendo hacia la turbina, la presión de la válvula de control de esta decrecerá rápidamente, el resultado es una baja potencia en turbina que concluye en un disparo de turbina a los 70 segundos aproximadamente, por lo que disminuirá la potencia de salida del generador.

Actuación de los sistemas de enfriamiento del núcleo.

Con la detección del LOCA se activarán los ECCS, el primero en actuar será el RCIC debido al disparo de las bombas de agua de alimentación y al aislamiento de la RPV, inmediatamente después comenzará a funcionar el HPCF, ambos con el objetivo de mantener el inventario de refrigerante dentro de la RPV. Debido a que la presión en la RPV está demasiado alta se abren las SRV con función de ADS a los 20 segundos aproximadamente, las cuales descargan el exceso de vapor en la alberca de supresión; estas se cerraran cuando la presión de la RPV disminuya por debajo del punto de ajuste. A los 600 segundos debido al alto nivel de refrigerante en el reactor dejan de actuar el HPCF y el RCIC, pero debido al evento comienza a disminuir de nuevo el nivel de refrigerante en la RPV, de manera que cuando este alcanza el nivel 2 comenzara a funcionar el RCIC de nuevo con el fin de reponer el inventario de refrigerante (1 hora), por lo que después de esto aumenta ligeramente de nuevo la presión de la RPV. En la siguiente Gráfica 2 se puede observar el flujo de los diferentes ECCS en el transcurso del tiempo, cabe destacar que en la misma no se puede observar el flujo de los ECCS de baja presión, pues en el periodo de tiempo analizado la presión de la RPV aún es demasiada alta para que estos entren en funcionamiento.



Gráfica 2. Variación del flujo de los diferentes ECCS al transcurrir el tiempo.

C. Grieta de tamaño medio en la vasija del reactor.

Uno de los principales sistemas del reactor es la RPV; este evento simula una grieta en la parte inferior de la RPV, con un

flujo a través de la grieta de 800 kg / s aproximadamente, como se puede observar en la Figura 3.

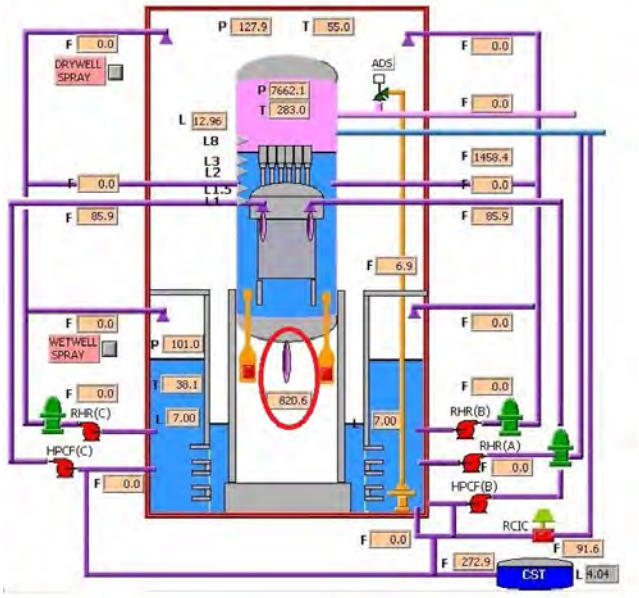


Figura 3. Grieta en el fondo de la RPV.

Desarrollo del evento.

Una vez iniciado el evento comenzará a incrementar el flujo de refrigerante a través de la grieta en el fondo de la RPV hasta llegar a un flujo de aproximadamente de 800 Kg/s; al mismo tiempo debido a la grieta el nivel de refrigerante en el RPV comienza a caer por lo que el volumen de vapor en el domo aumentará, lo que a su vez provoca una ligera disminución de la presión en la RPV, el resultado es un ligero aumento de la fracción volumétrica de vapor, lo que conlleva a un cambio negativo de la reactividad, que lleva a una disminución de la potencia térmica del reactor.

Debido al cambio negativo de la reactividad, la potencia del reactor cae hasta por debajo del punto de ajuste por lo que el sistema de control de la potencia del reactor hará que se retiren las barras de control con el fin de reponer esta caída.

Al mismo tiempo debido al evento empezará a aumentar la presión del pozo seco, la consecuencia es la detección de una condición de LOCA, que conducirá a SCRAM del reactor por:

- Alta presión en el pozo seco a los 25 segundos.

Después de esto se dan otras señales de SCRAM:

- Cierre de las MSIV a los 30 segundos.
- Alta presión del reactor a los 40 segundos.
- Bajo nivel de agua en el reactor a 90 segundos.

Después de la detección del LOCA a los 25 segundos aproximadamente de haberse iniciado el evento:

- Se activarán los ECCS con el objetivo de mantener al núcleo a una temperatura adecuada en la cual no sufra ningún daño. Cuando entren en servicio los ECCS se dispararán las bombas de agua de alimentación.
- Se cerrará la MSIV con el fin de aislar la contención, por lo que después de esto comienza a aumentar la presión de la RPV, resultando una alarma por alta presión a los 40 segundos, por lo que se abrirán las SRV para compensar este aumento de presión.

Debido a la ausencia del flujo de vapor yendo hacia la turbina, la presión de la válvula de control de esta decrecerá rápidamente, el resultado es una baja potencia en turbina que concluye en un disparo de turbina a los 82 segundos aproximadamente, por lo que disminuirá la potencia eléctrica de salida del generador.

Después de los 10 minutos de haberse iniciado el evento disminuye el flujo de refrigerante debido a que se despresuriza el reactor debido a la apertura de las SRV, por lo que al disminuir la presión disminuye el flujo a través de la grieta.

La presión del domo del reactor cae debido a la disminución del nivel en la RPV, después que intervienen los ECCS debido a que hay muy bajo nivel de agua en la RPV, este sube ligeramente pero no mucho debido a que se vuelven abrir las SRV cuando el nivel de agua llega al nivel 1, es por eso que ligeramente vuelve a aumentar el flujo de refrigerante a través de la grieta y a su vez vuelve aumentar la presión del pozo seco, la cual va a ir oscilando, en función de la variación de estos parámetros.

Actuación de los sistemas de enfriamiento del núcleo.

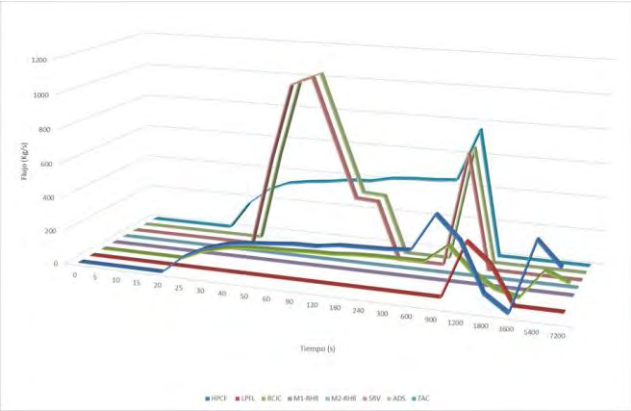
Con la detección del LOCA se activarán los ECCS, el primero en actuar será el RCIC debido al disparo de las bombas de agua de alimentación y al aislamiento de la RPV, inmediatamente después comenzará a funcionar el HPCF, ambos con el objetivo de mantener el inventario del refrigerante dentro de la RPV. Debido a que la presión en la RPV está demasiado alta se abren las SVR con función de ADS, las cuales descargan el exceso de vapor en la alberca de supresión; estas se cerraran cuando la presión de la RPV disminuya por debajo del punto de ajuste.

Como el nivel de refrigerante en la RPV sigue disminuyendo, a partir de los 300 segundos aproximadamente de haberse iniciado el evento:

- El flujo del RCIC aumentará cuando se alcance el nivel 2.
- El flujo del HPCF aumentará cuando se alcance el nivel 1.5.
- Se abrirán las SRV cuando se alcance el nivel 1.

Cabe destacar que debido al flujo tan grande que toman el RCIC y HPCF del TAC el nivel de este disminuye, por lo que estos ECCS empezarán a tomar refrigerante desde la alberca de supresión a los 1200 segundos aproximadamente. Estos continuaran su funcionamiento de manera periódica con el fin de mantener el inventario de refrigerante dentro de la RPV. En la siguiente gráfica se puede observar el flujo de los diferentes ECCS en el transcurso del tiempo. El LPFL iniciará cuando

haya disminuido la presión de la RPV por debajo del punto de ajuste. En la siguiente Gráfica 3 se puede observar el flujo de los diferentes ECCS antes mencionados durante el transcurso del tiempo.



Gráfica 3. Variación del flujo de los diferentes ECCS al transcurrir el tiempo.

V. CONCLUSIONES

A pesar de que los equipos y procesos modelados por los simuladores presentan simplificaciones y suposiciones hechas en los modelos de cálculo, estos resultaron más que aceptable puesto que brindan una respuesta bastante fiel a lo predicho teóricamente por lo que su empleo brindó información útil durante el análisis de cada uno de los eventos estudiados. En el tiempo analizado se pudo comprobar que el empleo de este reactor es seguro puesto que los ECCS y los diferentes sistemas del reactor actuaron de manera tal que el núcleo del reactor nunca queda descubierto, evitando así que la temperatura del combustible no superara los 1204 °C.

De igual manera durante el análisis de los tres eventos con pérdida de refrigerante para el ABWR en el simulador, pudimos observar el comportamiento de los parámetros más importante. En los eventos analizados, esta tecnología respondió de manera semejante en cada uno de ellos de la siguiente manera:

- Debido al LOCA el pozo seco se presurizaba rápidamente lo que conducía a SCRAM del reactor por alta Presión en el pozo seco (esto se pudo observar en los tres eventos analizados) cuando la presión de éste superaba el valor de 114.6 kPa.

Después de la señal:

- Se cierran las MSIV con el fin de aislar la vasija del reactor (debido al cierre de las MSIV aumenta la presión del reactor) y con esto se dispararán las bombas de agua de alimentación. Al mismo tiempo se activan los ECCS
- El primer ECCS que entrará a funcionar será el RCIC, debido a que el inicia su funcionamiento automáticamente con la señal de cierre de las MSIV, inmediatamente después comenzará a funcionar el HPCF (es automático). Los otros sistemas de enfriamiento entraran en función de la presión de la RPV.
- Si la presión de la RPV es muy elevada, se abrirán las SRV (estas abren cuando la presión supera el resorte de la válvula de alivio) y desalojan el exceso de vapor en la alberca de supresión.

Con la ayuda del simulador se pudo comprobar varios de los parámetros de actuación de los ECCS como son:

- Cuando el nivel en la RPV llega al Nivel 2 comienza a funcionar el RCIC.
- Cuando el nivel en la RPV llega al Nivel 1.5 comienza a funcionar las bombas del HPCF.
- Cuando el nivel en la RPV llega al Nivel 1, se abren las SRV con función ADS (es automático) y comienzan a funcionar las bombas del RHR.

REFERENCIAS

[1] Academia de Ingeniería de México (2009). La nucleoelectricidad una oportunidad para México.

[2] Ricardo Reyes Ramírez, Cecilia Martín del Campo (2006). Metodología para la Comparación Integral de Reactores Nucleares: Selección de un reactor para México.

[3] Steffen Schlömer (ed.), Technology-specific Cost and Performance Parameters, Annex III of Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (2014).

[4] OIEA (2018). Sistema de información sobre reactores de potencia. Disponible en: OIEA website: https://pris.iaea.org/PRIS/WorldStatistics

[5] Energía Nuclear, accidentes nucleares, noviembre de 2014. Disponible en: https://energia-nuclear.net/accidentes-nucleares

[6] Juan González Cadelo (2015). Tesis doctoral: Análisis de secuencias de Accidente de Pérdida de Refrigerante en centrales nucleares de agua a presión mediante la Metodología ISA.

[7] OIEA (2011). Status report 97- Advanced Boiling Water Reactor. Disponible en OIEA website: https://aris.iaea.org/PDF/ABWR.pdf

[8] OIEA (2011). Boiling water reactor simulator with active safety systems. User manual.

[9] OIEA (2015). Simulators Nuclear Power. Disponible en OIEA website: http://www.iaea.org/NuclearPower/Simulators

Optimización de la cadena de suministros para la producción de bioturbosina en México

Deicy María Matos Ríos, Claudia Gutiérrez–Antonio
Facultad de Química
Universidad Autónoma de Querétaro, Cerro de las Campanas s/n, Col. Las Campanas
Querétaro, Querétaro, 76010, México
deymatt@hotmail.com

José María Ponce- Ortega
Departamento de Ingeniería Química
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Av. Francisco J. Mujica s/n Ciudad Universitaria
Morelia, Michoacán, 58030, México

***Resumen*— En los últimos años, los recursos energéticos de origen renovable han tomado gran importancia; lo anterior debido al declive en la producción de los pozos petroleros, así como al problema del cambio climático que se deriva del incremento de la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera. Por ello, disponer de energía a un costo competitivo y cuyo proceso de generación sea de mínimo impacto ambiental es necesario para garantizar el desarrollo de los diferentes sectores económicos. En particular, el sector de la aviación, incluyendo el transporte de carga y pasajeros, tiene una creciente demanda de combustibles; se pronostica que crecerá a un ritmo de 4.8% anual hasta el 2036. En este contexto, es fundamental el desarrollo de combustibles renovables de aviación que sean, inicialmente, un apoyo para satisfacer la demanda de combustibles, y a largo plazo un sustituto definitivo para el combustible de origen fósil. Es por ello que se hace de vital importancia la determinación óptima de la cadena de suministro para su producción; así, el uso eficiente de las materias primas renovables permitirá tener procesos de producción sustentables y biocombustibles económicamente rentables para su comercialización y distribución a escala masiva. Por lo tanto, en este trabajo se propone el modelamiento matemático mixto entero lineal de la cadena de suministro para la producción de bioturbosina; en dicha cadena se considera el hidroprocesamiento de aceites vegetales no comestibles con alto potencial de producción en México, tales como palma de aceite, jatropha, higuerilla y camelina. El objetivo es maximizar la ganancia, mediante el planteamiento de escenarios donde la satisfacción de la demanda de bioturbosina se realice en 3 escenarios relacionados con la producción de bioturbosina en cada estado de México para satisfacer la demanda global, la producción de bioturbosina en cada estado de México pero para satisfacer la demanda local y el tercer escenario que incluye la satisfacción de la demanda global, teniendo en cuenta la limitación por estados de disponibilidad de materia prima en todas las épocas del año .**

Keywords*— *Palabras claves: Bioturbosina; Cadena de Suministro; Optimización matemática; sustentabilidad.

I. Introducción

Muchas de las actividades humanas y de la industria en general funcionan a expensas del consumo de combustibles, derivados de fuentes energéticas de origen fósil [1], siendo el pilar de las economías del mundo actual [2-3]. Con el aumento del crecimiento poblacional, la demanda de combustibles ha crecido exponencialmente, por lo que las reservas de los recursos fósiles cada vez más rápido se están aminorando. Lo anterior repercute en la variabilidad de su precio y en la disponibilidad del mismo [4]. Adicionalmente, el daño al medio ambiente también ha aumentado a consecuencia de las grandes cantidades de dióxido de carbono producido en la quema de combustibles derivados del petróleo [2].

Para asegurar el futuro de la sociedad es esencial planificar y proponer estratégicamente el abastecimiento de combustibles, los cuales deben ser más amigables con el medio ambiente; lo anterior para minimizar daños al medio ambiente. y superar el problema del agotamiento de recursos naturales energéticos no renovables como las fuentes de petróleo y sus derivados [5-6]. Así, la bioturbosina como combustible renovable tiene el potencial de contribuir en el cumplimiento de los objetivos del sector de la aviación, reduciendo el impacto ambiental derivado de esta industria. De los procesos disponibles y certificados para la producción de bioturbosina, el proceso de hidrotratamiento, desarrollado por UOP Honeywell, es el más prometedor; tanto por su versatilidad con el tipo de las materias primas que pueden emplearse como por su compatibilidad con las instalaciones de las refinerías existentes [7-8]. Sin embargo, los estudios e investigaciones al respecto son muy escasos y la tecnología no compite con el uso de combustibles fósiles puesto que es más costosa aún producir el biocombustible y no es competitiva en cuanto a precios; también tiene consecuencias ambientales, debido a la demanda de otros recursos naturales como agua y suelo [9-10]. Sin embargo, dadas las ventajas del empleo de biocombustibles es necesario realizar un análisis de sustentabilidad en condiciones óptimas para poder comparar y discernir en su uso respecto de los combustibles fósiles [11-12], considerando la maximización de la ganancia global asociada a su uso masivo [9]. Por lo anterior es fundamental tener consideraciones para la producción de todos los insumos que sean de origen renovable como es el caso del hidrógeno; así es importante analizar dentro de la cadena de suministros la producción tanto del biocombustible como de los insumos, indispensables para poder realizar el hidrotratamiento de aceites vegetales para la producción de bioturbosina. Asimismo, se desea obtener un biocombustible que emplee sólo materias primas renovables [13-14-11], lo que podría ser de gran contribución debido a que

en México aproximadamente el 90% de la energía proviene de fuentes de origen fósil y su derivados [7-6]. En cuanto al desarrollo de trabajos referentes a la optimización de la cadena de suministros de biocombustibles se han estudiado principalmente para biocombustibles terrestres como el bioetanol y biodiesel como los desarrollados Giarola et al [15] y Bernardi [16] los cuales presentan un modelo mixto entero lineal (MILP) considerando optimizar el valor presente neto para el primero y el segundo considera el valor económico de las emisiones globales de gases de efecto invernadero, no obstante las investigaciones desarrolladas para el caso que nos ocupa en este trabajo Moraes et al. [17] realizo un análisis económico para la producción de bioturbosina en Brasil, aunque no se trató de una estrategia de optimización, solo hasta el 2017 Dominguez-Garcia et al. [18-19] propone una estrategia de planificación para la producción de bioturbosina mediante un modelo de optimización multiobjetivo MILP para la producción de bioturbosina considerando para ambos trabajos la producción de bioturbosina a partir de aceites vegetales con el suministro de hidrógeno de origen fósil y en su último trabajo considero el uso de biomasa comestible como aceite de soya, asimismo en 2018 Gregorio- Gutiérrez et al. [20] presento en una propuesta matemática MILP para optimización multiobjetivo de la cadena de suministro para obtener bioturbosina a partir de la salicornia bigelovii mediante la ruta de procesamiento Fischer tropsch, sin embargo no se ha analizado aun la cadena de suministro para la producción de bioturbosina donde íntegramente su origen sea renovable mediante la transformación de materias primas de aceites vegetales de cultivos solo energéticos y de estas mismas materias primas y sus residuos obtener el hidrógeno renovable requerido para llevar a cabo el proceso de hidrotratamiento para producir la bioturbosina, motivación de este documento y por el cual se plantea una estrategia de optimización global MILP, buscando una solución óptima para un objetivo económico.

II. Metodología

Dada una determinada región que son los 32 estados mexicanos y con la siguiente información como: demandas de combustible de aviación a base de biomasa. Producción actual de biocombustible, cantidad de hidrógeno requerido para la producción de bioturbosina y área disponible y rendimientos por superficie cultivada de materia prima, precios de combustibles e insumos para el proceso, se puede hacer el planteamiento matemático que más se adapte a la realidad de la cadena de suministro para la producción de bioturbosina y la construcción del modelo matemático se contemplan las siguientes suposiciones. El cultivo de las materias primas de segunda generación (jatropha, higuerilla, camelina y palma de aceite) se puede realizar en los 32 estados de la República Mexicana. Asimismo el establecimiento de las plantas de transformación de la biomasa en bioturbosina y el hidrógeno renovable también estará disponible a lo largo del país en todos sus estados; no obstante, todo el hidrógeno renovable producido será consumido en el proceso de hidrotratamiento para la producción de la bioturbosina y subproductos de valor agregado resultantes de esta ruta de procesamiento, los cuales son distribuidos a todos los mercados nacionales y en el caso de haber excedentes exportarlos a los mercados internacionales, de acuerdo a la descripción de la Figura 1. Todo lo anterior estuvo sujeto a unas restricciones de disponibilidad de tierras para cultivo de materia prima, capacidad instalada de las plantas de producción y costos.

A continuación, se muestran los bloques que constituyen el modelo matemático desarrollado para encontrar la solución óptima para la producción de bioturbosina en México.

A. *Uso de área para cultivo de materias prima*

El área total disponible para cultivos de materia prima es igual a la suma del área que ya está sembrada con cultivos energéticos ($A_{i,m}^{exist}$) más el área nueva que se utilice para sembrar cultivos energéticos ($A_{i,m}^{New}$).

$$A_{i,m} = A_{i,m}^{exist} + A_{i,m}^{New}, \forall\, i \in I,\, m \in M \quad (1)$$

La producción de materia prima para la elaboración de bioturbosina y de hidrógeno renovable es igual a la suma de los flujos de materia prima que se utilizan para producir el biocombustible y el hidrógeno renovable.

$$P_{i,m} = \sum_{p1} FMBT_{i,p1,m} + \sum_{p2} FMHR_{i,p2,m}, \forall\, i \in I,\, m \in M \quad (2)$$

B. *Producción y distribución de hidrógeno renovable*

La producción de hidrógeno renovable es igual a la sumatoria de todos los flujos de las diferentes materias primas ($fm_{p2,m,rhr}^{route}$) que llegan a las plantas de procesamiento de hidrógeno renovable (p2) y que se transforman por las diferentes rutas de procesamiento (rhr), fermentación, pirolisis de biomasa o gasificación de la biomasa.

$$FMBHtotal_{p2,m} = \sum_{rhr} fm_{p2,m,rhr}^{route}, \forall\, p2 \in P2,\, m \in M \quad (3)$$

La distribución del hidrógeno renovable es igual a la sumatoria del todo el hidrógeno que llega a la planta de producción de bioturbosina y que se necesita para el hidrotratamiento desde la planta p2, multiplicado por un factor estequiométrico de conversión de hidrógeno a biocombustible ($v_{m,r,p1}$).

$$HRtotal_{p1} = \sum_{m} \sum_{r} v_{m,r,p1} f_{m,r,p1}^{route}\, \emptyset m, r, \forall\, p1 \in P1 \quad (4)$$

C. *Producción y distribución de bioturbosina*

La producción de bioturbosina es igual a la sumatoria de todos los flujos de materias primas llegan para ser procesadas por hidrotratamiento ($f_{m,r,p1}^{route}$) a las plantas de producción de bioturbosina (p1), multiplicado por un factor de rendimiento de conversión de materia prima a bioturbosina ($\emptyset_{m,r,}$).

$$B_{p1} = \sum_{m} \sum_{r} f_{m,r,p1}^{route}\, \emptyset_{m,r,}, \forall\, p1 \in P1 \quad (5)$$

La distribución de la bioturbosina producida es igual al biocombustible consumido nacionalmente ($b_{p1,a}$) más la llevada a del exterior ($FBNI_{p1}$).

$$B_{p1} = \sum_a b_{p1,a} + FBNI_{p1}, \forall\, p1 \in P1 \quad (6)$$

D. Producción y distribución de subproductos

La producción de subproductos de valor agregado es igual a la suma de flujos de materia prima utilizados en el hidrotratamiento ($f^{route}_{p1,m,r}$) en las plantas de producción de bioturbosina multiplicado por un factor de rendimiento al conversión del tipo de materia prima a subproductos ($\alpha_{m,r,j}$).

$$S_{p1,j} = \sum_m \sum_r f^{route}_{p1,m,r}\, \alpha_{m,r,j}, \forall\, p1 \in P1,\ j \in J \quad (7)$$

La distribución de subproductos es igual a la suma de subproductos que son consumidos en el mercado nacional ($Ss_{p1,j,a}$) más los llevados al mercado internacional ($FSNI_{p1,j}$).

$$S_{p1,j} = \sum_a Ss_{p1,j,a} + FSNI_{p1,j}, \forall\, p1 \in P1, j \in J \quad (8)$$

Todo lo anterior sujeto a las siguientes restricciones.

E. Disponibilidad de area de cultivo de materia prima

El área total usada para cultivo de materia prima no puede ser mayor al área total disponible para cultivos en todo el territorio.

$$A_{i,m} \leq A^{max}_{i,m},\ \forall\, i \in I,\ m \in M \quad (9)$$

F. Demanda de bioturbosina y subproductos

Tanto la demanda de bioturbosina como la de subproductos no es mayor a la demanda máxima en los mercados y la producción en el territorio nacional es menor a esta demanda máxima.

$$BTN_a = DB_a,\ \forall\, a \in A \quad (10)$$

$$TS_{j,a} \leq DS^{max}_{j,a},\ \forall\, j \in J,\ a \in A \quad (11)$$

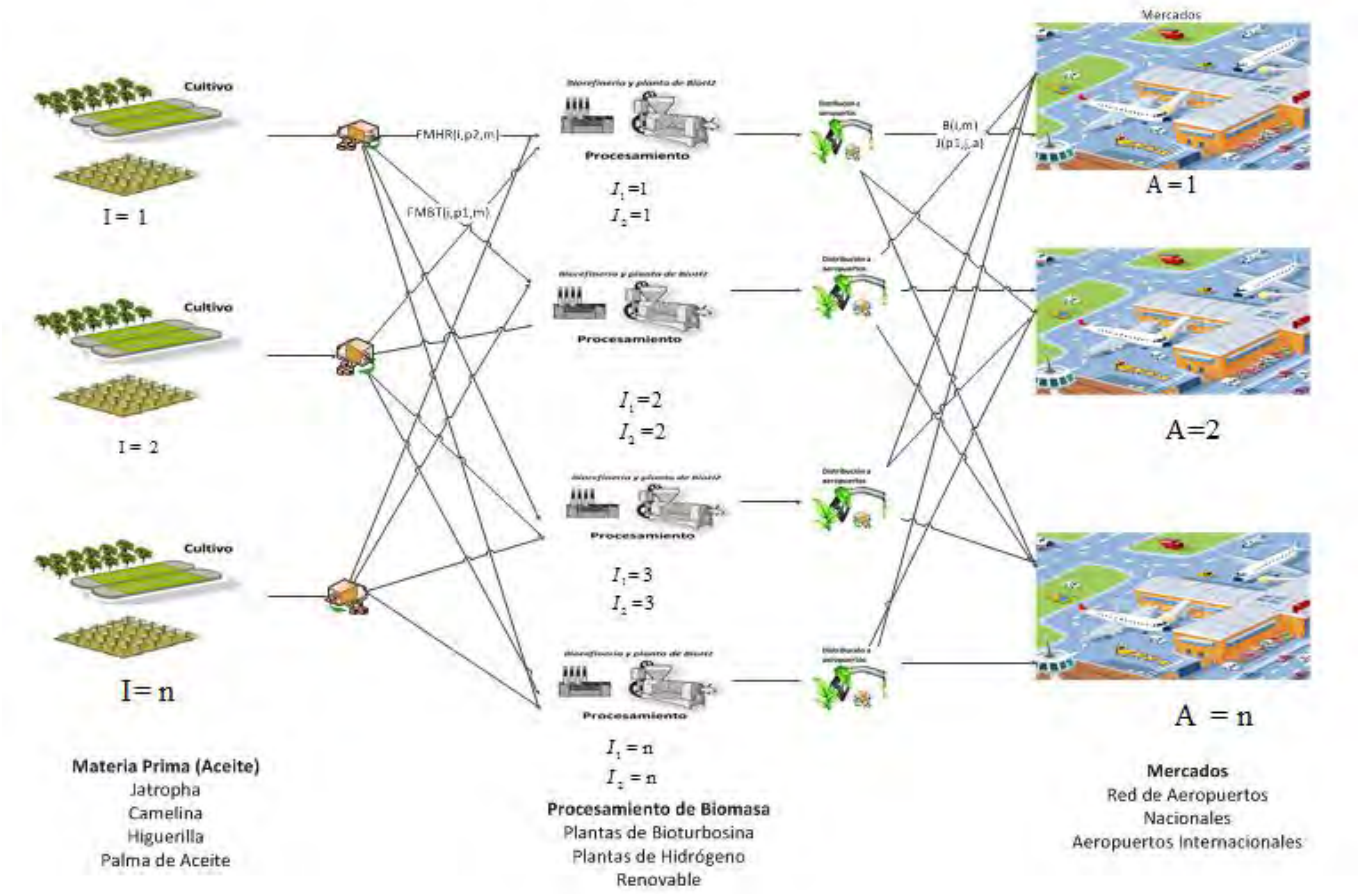


Fig. 1 Superestructura de la cadena de suministro para la producción de bioturbosina en México

G. Capacidad instalada

La bioturbosina producida debe ser mayor o igual a la capacidad mínima de la planta de producción de bioturbosina y menor o igual a la capacidad máxima de la misma planta.

$$B_{p1}^{min} y_{p1} \leq B_{p1} \leq B_{p1}^{max} y_{p1}, \forall p1 \in P1 \quad (12)$$

El hidrógeno renovable producido debe ser mayor o igual a la capacidad mínima de la planta de producción del mismo, y menor o igual a la capacidad máxima de la misma planta.

$$PHR_{p2}^{min} w_{i2} \leq PHR_{i2} \leq PHR_{p2}^{max} w_{p2}, \forall p2 \in P2 \quad (13)$$

H. Costos

Los costos van relacionados con la variabilidad de precios de materia prima, procesamiento y transporte de la misma, asimismo con los costos generales de transporte de insumos, y producto terminado, los costos de importación y los costos de capital para la inversión de todo el proceso.

- Costo de materia prima es igual a la suma de la materia prima producida por el precio unitario de cada una de las materias primas cosechadas.

$$Cost^{feedstock} = \sum_i \sum_m P_{i,m} UC_{i,m}^{feedstock} \quad (14)$$

- Costo de procesamiento es igual a los costos de procesar cada materia prima por hidrotratamiento para producir bioturbosina más los costos de procesar cada materia prima, por ruta de procesamiento para producir hidrógeno renovable en cada una de las plantas.

$$Cost_{total}^{Processing} = Cost_{biohydrogen}^{Processing} + Cost_{bio\,jet\,fuel}^{Processing} \quad (15)$$

- Costo de transporte es igual a la suma de todos los costos relacionados con la logística de materia prima, hidrógeno renovable, bioturbosina y subproductos, de estos dos últimos tanto en los mercados nacionales como internacionales.

$$Cost_{total}^{transport} = CTMB + CTMH + CTB + CTS + CTSI + CTBE + CTSE + CTHEB \quad (16)$$

- Costo de capital es igual a la suma del costo de capital por instalación de la planta de producción de bioturbosina más el costo de instalación de la planta para la producción de hidrógeno renovable.

$$\text{CapCost} = \text{CCB} + \text{CCBH} \quad (17)$$

- Costo de importación es igual al costo de comprar bioturbosina y subproductos en el exterior y traerla a México para suplir la demanda interna

$$\text{Importcost} = \sum_{p1} FBI_{p1}\ UCBTI + \sum_j \sum_a FSIN_{j,a}\ UCSI_j \quad (18)$$

I. Ventas

La venta es igual a la suma de las ventas de bioturbosina y subproductos en los mercados nacionales más la venta de bioturbosina y subproductos excedente que es exportada a los mercados internacionales.

Totalsales= DomesticSales + InternationalSales (19)

J. Funcion Objetivo

La función objetivo de este modelo es la ganancia neta en un año, mediante la diferencia de las ventas totales menos todos los costos que se generan a lo largo de la cadena de suministro para la producción de bioturbosina y subproductos de valor agregado.

$$\text{Profit} = \text{Totalsales} - \text{Cost}^{\text{feedstock}} - \text{Cost}_{\text{total}}^{\text{processing}} - \text{Cost}_{\text{total}}^{\text{transport}} - \text{CapCost} - \text{ImportCost} \quad (20)$$

III. CASOS DE ESTUDIO

El objetivo del modelo es determinar el escenario óptimo que represente la mejor solución para satisfacer la demanda; mediante la maximización de la ganancia en la producción y comercialización bioturbosina en México a partir de aceites vegetales no comestibles. Para ello se utilizará el método determinístico de optimización matemática de programación mixta entera lineal, mediante el software GAMS, de acuerdo a lo propuesto inicialmente por Domínguez-García en su trabajo de tesis [19], el cual contempla también el suministro de hidrógeno de origen fósil. El objetivo es maximizar la ganancia, mediante el planteamiento de escenarios donde la satisfacción de la demanda de bioturbosina se realice en 3 escenarios relacionados con la producción de bioturbosina en cada estado de México para satisfacer la demanda global, la producción de bioturbosina en cada estado de México pero para satisfacer la demanda local. El biocombustible se producirá por la ruta de procesamiento de hidrotratamiento, y el hidrógeno necesario para llevar a cabo el proceso también se generará de la misma biomasa a través de tres rutas de

procesamiento. Se consideran los 32 estados de México, con la finalidad de suplir la demanda nacional de bioturbosina y los excedentes exportarlos al mercado internacional. El modelo consta de 17 509 variables continuas, 576 variables binarias y 3 525 ecuaciones, dentro de las que se incluyen la ganancia total por producción de bioturbosina, flujos de biomasa para producción de bioturbosina e hidrógeno renovable, costos de procesamiento, transporte y capacidad instalada para la producción del biocombustible y subproductos como gases ligeros, nafta y diésel verde, entre otras variables, asimismo en los 3 escenarios es posible exportar los excedentes de bioturbosina y subproductos, asimismo los faltantes es posible importarlos. A continuación, se hace una ampliación de la explicación de cada uno de los escenarios propuestos.

A. Escenario I

La demanda de biocombustible en cada estado de México debe estar completamente satisfecha. Los sitios de cultivo son todos los estados de México. En cada estado es posible instalar una planta de biocombustible e hidrógeno renovable. El excedente de biocombustible y subproductos de la aviación pueden ser exportados. Además, es posible importar biocombustible.

B. Escenario II

Los sitios de cultivo son cada uno de los estados de la República; en cada estado puede haber una planta de procesamiento local que tenga una capacidad máxima de hidrógeno renovable y biocombustible y la demanda de biocombustible se cubre localmente y se consume en el mismo estado.

C. Escenario III

Los sitios de cultivo son cada uno de los estados de la República; en cada estado puede haber una planta de procesamiento que tenga una capacidad máxima y mínima limitada por la disponibilidad de biomasa para la producción de hidrógeno renovable y biocombustible. La demanda de biocombustible está cubierta a nivel nacional, debido a que el suministro de materia prima de disponga cada estado donde se cultive debe ser mayor que la demanda de biocombustible en ese mismo estado. El excedente de biocombustible y subproductos de la aviación puede ser exportado, o distribuido internamente luego de suplir la demanda nacional.

IV. Resultados

A continuación, se presentan los resultados en cada uno de los escenarios propuestos:

A. Escenario I

Para este escenario se muestra que la producción de hidrógeno renovable fue de 5,963 toneladas al año en la plantas p_2 instaladas en todos los 32 estados mexicanos. Se satisfizo la demanda de bioturbosina con una producción de 3,549 toneladas al año, no se importó biocombustible como se muestra en la Tabla 1. Asimismo en la Tabla 2 se evidencia para este escenario la ganancia total en millones por año fue de $4,088.27.

Tabla 1. Producción de bioturbosina, hidrógeno renovable y subproductos

Caso de Estudio	Bioturbosina Producida (toneladas)	Hidrógeno renovable Producido (toneladas)	Bioturbosina Exportada (toneladas)	Bioturbosina Importada (toneladas)	Subproductos producidos (toneladas)
Escenario I	3,549.00	5,963.00	1,600.00	0.0000	6,207.00
Escenario II	5,097.45	7,185.91	1,839.74	0.0000	8,063.03
Escenario III	3,142.73	4,265.10	0.0000	1,493.09	6,053.42

Tabla 2. Resultados de función objetivo

Caso de Estudio	Costos de materia prima (M$)	Costos de procesamiento (M$)	Costos de transporte (M$)	Costos de Capital (M$)	Costos de Importación (M$)	Ventas (M$)	Ganancia (M$)
Escenario I	2,310.30	923.04	118.36	9,305.77	0.0000	18,371.02	4,088.27
Escenario II	3,198.06	555.42	102.79	6,851.09	0.0000	29,859.54	5,590.77
Escenario III	2,848.59	869.37	207.91	7,264.00	98.62	13,593.27	3,894.96

B. Escenario II

Para este escenario las consideraciones también fueron parecidas al escenario anterior con la diferencia que la demanda bioturbosina se satisfizo de manera local en cada estado, obteniendo el mejor resultado en cuanto a ganancia total con 5,590.77 millones de dólares al año. Asimismo se exportó a los mercados mayor cantidad de bioturbosina y se produjo mayor cantidad de subproductos, bioturbosina y de hidrógeno renovable tal como se muestra en la Tabla 1.

C. Escenario III

Este escenario fue en el que no se logró satisfacer la demanda nacional de bioturbosina por lo que hubo que importar 1,493.09 toneladas del biocombustible. Se obtuvo una menor ganancia total por la producción de bioturbosina y subproductos con $3,894.96 millones al año, debido a que también fue el escenario en el que los costos estuvieron más altos de acuerdo a los montos presentados en la Tabla 2. Y a su vez una cifra en ventas de $13,593.27 millones al año.

Fig. 2 Representación gráfica de escenario I

Así como se evidencia en la figura anterior los sitios donde se produce la bioturbosina y los subproductos y se muestra los destinos o mercados donde llegan cada uno de estos productos.

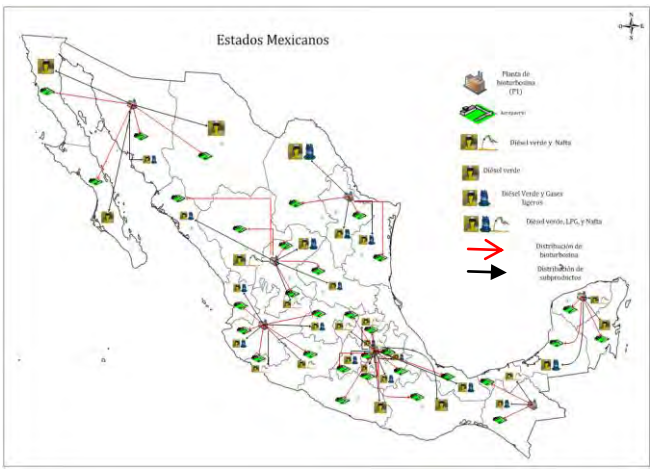


Fig. 3 Representación gráfica de escenario II

Así como se evidencia en la figura anterior los sitios donde se produce la bioturbosina y los subproductos y se muestra los destinos o mercados donde llegan cada uno de estos productos

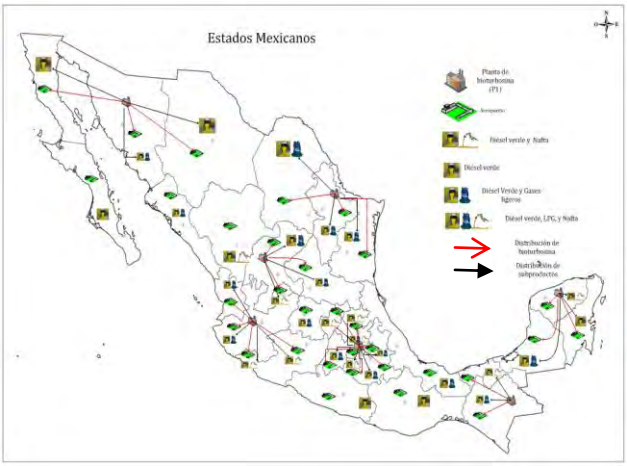


Fig. 4 Representación gráfica de escenario III

Así como se evidencia en la figura anterior los sitios donde se produce la bioturbosina y los subproductos y se muestra los destinos o mercados donde llegan cada uno de estos productos

El mejor escenario es el II, tanto para la producción de bioturbosina, subproductos y de hidrógeno renovable, con los cuales se satisface la demanda nacional del biocombustible y el excedente es exportado a los mercados internacionales.

V. Conclusiones

Se ha presentado un enfoque de optimización para el diseño de la cadena de suministro para la producción de bioturbosina; dicha cadena considera la ruta de procesamiento de hidrotratamiento de aceites vegetales de cultivos energéticos y la producción de hidrógeno a partir de biomasa residual. El modelo incorpora la selección óptima de los tipos de biomasa, sitios de cultivo de biomasa, rutas de procesamiento y tecnologías para la producción de hidrógeno renovable, y la instalación de plantas de producción de bioturbosina y de hidrógeno en todo el territorio mexicano. La función objetivo es la ganancia, la cual se desea maximizar.

Se ha resuelto un estudio de caso para México con varios escenarios. Los resultados muestran que el costo asociado al cultivo de materia prima es el más representativo en todos los escenarios propuestos. También, los resultados del modelo sugieren instalación de pequeñas instalaciones de procesamiento distribuidas a través del país para ir supliendo localmente la demanda y así cubrir la demanda nacional.

Reconocimientos

Se agradece el apoyo financiero proporcionado por CONACYT, mediante el proyecto 279753. Asimismo, D. Matos recibe una beca SENER-CONACYT para la realización de sus estudios de posgrado.

Referencias

[1] J. Köhler, R. Walz, F. Marscheder-Weidemann, and B. Thedieck, “Lead markets in 2nd generation biofuels for aviation: A

Identify applicable sponsor/s here. If no sponsors, delete this text box (*sponsors*).

comparison of Germany, Brazil and the USA," *Environ. Innov. Soc. Transitions*, vol. 10, pp. 59–76, 2014.

[2] N. Yilmaz and A. Atmanli, "Sustainable alternative fuels in aviation," *Energy*, vol. 140, pp. 1378–1386, Dec. 2017.

[3] A. Ajanovic and R. Haas, "Economic challenges for the future relevance of biofuels in transport in EU countries," *Energy*, vol. 35, no. 8, pp. 3340–3348, Aug. 2010.

[4] A. Dufey, International Institute for Environment and Development., and International Institute for Environment and Development. Grupo Mercados Sustentables., *o ducc n come c o de b ocombust bles desa o llo sustentable : los g andes temas*. IIED, 2006.

[5] E. C. Stephens and A. D. Jones, "Agricultural systems research and global food security in the 21st century: An overview and roadmap for future opportunities," *Agric. Syst.*, vol. 163, pp. 1–6, Jun. 2018.

[6] J. E. Santibañez-Aguilar, J. B. González-Campos, J. M. Ponce-Ortega, M. Serna-González, and M. M. El-Halwagi, "Optimal planning and site selection for distributed multiproduct biorefineries involving economic, environmental and social objectives," *J. Clean. Prod.*, vol. 65, pp. 270–294, 2014.

[7] C. Gutiérrez-Antonio, F. I. Gómez-Castro, J. A. de Lira-Flores, and S. Hernández, "A review on the production processes of renewable jet fuel," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 79, pp. 709–729, Nov. 2017.

[8] M. Casson, "Supply chain coordination," *Multinatl. Enterp.*, pp. 75–76, 2018.

[9] Y. Huang and W. Pang, "Optimization of Resilient Biofuel Infrastructure Systems under Natural Hazards," *J. Energy Eng.*, vol. 140, no. 2, p. 04013017, Jun. 2014.

[10] A. Golara and A. Esmaeily, "Quantification and Enhancement of the Resilience of Infrastructure Networks," *J. Pipeline Syst. Eng. Pract.*, vol. 8, no. 1, p. 04016013, Feb. 2017.

[11] T. Kandaramath Hari, Z. Yaakob, and N. N. Binitha, "Aviation biofuel from renewable resources: Routes, opportunities and challenges," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015.

[12] L. Hudson, A. Jefferson, A. Bauen, and L. Nattrass, "Sustainable Aviation: A UK Roadmap for Sustainable Aviation Fuels," *Biofuels Aviat.*, pp. 315–337, Jan. 2016.

[13] C. Gutiérrez-Antonio, A. G. Romero-Izquierdo, F. Israel Gómez-Castro, and S. Hernández, "Energy Integration of a Hydrotreatment Process for Sustainable Biojet Fuel Production," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, no. 29, pp. 8165–8175, Jul. 2016.

[14] D. Chiaramonti, M. Prussi, M. Buffi, and D. Tacconi, "Sustainable bio kerosene: Process routes and industrial demonstration activities in aviation biofuels," *Appl. Energy*, vol. 136, pp. 767–774, Dec. 2014.

[15] S. Giarola, A. Zamboni, and F. Bezzo, "Spatially explicit multi-objective optimisation for design and planning of hybrid first and second generation biorefineries," *Comput. Chem. Eng.*, vol. 35, no. 9, pp. 1782–1797, Sep. 2011.

[16] A. Bernardi, S. Giarola, and F. Bezzo, "Spatially Explicit Multiobjective Optimization for the Strategic Design of First and Second Generation Biorefineries Including Carbon and Water Footprints," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 22, pp. 7170–7180, Jun. 2013.

[17] M. A. F. D. Moraes, A. M. Nassar, P. Moura, R. L. V. Leal, and L. A. B. Cortez, "Jet biofuels in Brazil: Sustainability challenges," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 40, pp. 716–726, Dec. 2014.

[18] S. Domínguez-García, C. Gutiérrez-Antonio, J. A. De Lira-Flores, J. M. Ponce-Ortega, and M. M. El-Halwagi, "Strategic Planning for the Supply Chain of Aviation Biofuel with Consideration of Hydrogen Production," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, no. 46, pp. 13812–13830, Nov. 2017.

[19] S. Domínguez-García, C. Gutiérrez-Antonio, J. A. De Lira-Flores, and J. M. Ponce-Ortega, "Optimal planning for the supply chain of biofuels for aviation in Mexico," *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 19, no. 5, pp. 1387–1402, 2017.

[20] CEMIE-Bio, "Mapa de Ruta Tecnológica Bioturbosina Secretaría de Energía," p. 80, 2017.

Sostenibilidad del sector energético en México de 1990 a 2015; avances y retrocesos

M. I. Rigel Gámez Leal
Facultad de Ingeniería
UNAM
CdMx, México
galeri@comunidad.unam.mx

Dr. Víctor Rodríguez Padilla
UNAM
Universidad Nacional Autónoma de México
CdMx, México
energia123@hotmail.com

***Resumen*— Para cualquier país, el sector energético es uno de los pilares del crecimiento económico y el bienestar social. Este trabajo analiza la sostenibilidad del sector energético en México en el periodo 1990-2015, utilizando un conjunto de indicadores relevantes. Bajo la metodología empleada, dicho sector es menos sostenible en 2015 que en 1990 a pesar del avance en la electrificación, productividad energética, robustez y en la cobertura de necesidades energéticas básicas. La autarquía del sector denota una economía vulnerable a los cambios externos y dependiente de la actividad petrolera; las energías renovables y la eficiencia energética han progresado poco. Aunque el país cuenta con potencial para reducir la dependencia de los combustibles fósiles, el esfuerzo no ha sido suficiente.**

Keywords—México; sector energético; indicadores de sostenibilidad; sustentabilidad.

I. Introducción

Numerosas definiciones se han propuesto en la literatura para caracterizar lo que se conoce como desarrollo sostenible, sin embargo, la definición más conocida y aceptada proviene de la Comisión Brundtland: el desarrollo sostenible es "aquel que satisface las necesidades del presente sin comprometer la capacidad para que futuras generaciones satisfagan las propias" [1]. En el año 2015 la Asamblea General de las Naciones Unidas estableció un conjunto de 17 objetivos del desarrollo sostenible, que busca resolver los problemas acuciantes del desarrollo [2]. Entre dichos objetivos se contemplan cinco propósitos energéticos: asegurar a toda la población acceso a los servicios de energía, incrementar la utilización de energías renovables, duplicar el índice global de eficiencia energética, propiciar la cooperación internacional en investigación y desarrollo; así como expandir la infraestructura y actualizar tecnologías.

A partir del problema general del desarrollo sostenible, la literatura ha enfocado su atención en el significado del concepto en las diferentes ramas de la economía. Para Kemmler y Spreng [3] un desarrollo económico que hace a un lado el aspecto ambiental y social está lejos de ser sostenible, de ahí la importancia de dar igual peso a los aspectos económicos, sociales y ambientales, para llegar a una noción comprehensiva pero pragmática de sostenibilidad. En el campo de la energía Ibarrarán et al. [4] definen sostenibilidad energética como el suministro de energía a un costo accesible para la población, asegurando el servicio y respetando el medio ambiente.

Para la Organización Latinoamericana de Energía [5] un desarrollo sostenible implica un mejoramiento de la calidad de vida de una forma económica, social y ambientalmente sostenida, a lo largo del tiempo y, además, apoyada por la estructura institucional de un país. El Consejo Mundial de Energía [6] define la sostenibilidad energética utilizando tres aspectos fundamentales: seguridad energética, equidad energética y sostenibilidad ambiental. Para el Banco Mundial un sector energético sostenible contempla tres condiciones básicas: acceso a la energía, eficiencia energética y uso de energías renovables [7]. En México, la Secretaría de Energía ha utilizado varias definiciones [8], [9], una de ellas señala que el sector energético es sostenible cuando logra impulsar el desarrollo económico y mejorar las condiciones sociales y económicas de la población, a través del uso racional de los recursos energéticos del país [9].

A la par de las múltiples definiciones existen una amplia variedad de propuestas para estimar cuantitativamente la sostenibilidad del sector energético [6], [7], [10], [11], [12], [13]. Sin embargo, en el caso de México, la evaluación de la sostenibilidad del sector energético es escasa [4], [14], de ahí el interés de esta investigación.

En este trabajo se estima la sostenibilidad del sector energético mexicano en el periodo 1990 a 2015, utilizando como base la metodología sugerida por la Organización Latinoamericana de Energía, la Comisión Económica para América Latina y el Caribe y la Cooperación Técnica Alemana [10], la cual consiste en apoyarse en ocho puntos esenciales: i) participación de las importaciones en la oferta energética, ii) contribución de las exportaciones energéticas en el PIB, iii) intensidad energética, iv) tasa de electrificación, v) consumo de energía útil en los hogares, vi) emisiones de CO_2, vii) participación de energías renovables en la oferta energética y viii) la relación entre las reservas y la producción de combustibles fósiles. Son indicadores a los que se les concede igual importancia. Una vez normalizados se les representa visualmente como ejes en una gráfica de radar para comparar la situación al principio y al final del periodo de análisis.

II. SOSTENIBILIDAD ENERGÉTICA E INDICADORES PARA SU ESTIMACIÓN

El desarrollo hace referencia al progreso humano. Es un proceso que amplía la gama de opciones y oportunidades de alimentación y salud, educación y cultura, ingreso y empleo, abarcando el espectro total de necesidades humanas, desde un entorno físico en buenas condiciones hasta libertades económicas y políticas. Para facilitar el estudio y análisis del desarrollo, los organismos internacionales agrupan regularmente las necesidades y aspiraciones humanas en tres dimensiones básicas: económica, social y ambiental. El desarrollo sostenible o sustentable se alcanza cuando se observa un avance simultáneo y sostenido en las tres dimensiones del desarrollo [10].

Por el lado de la estimación cuantitativa, Rinee et al., [15] puntualizan que el entusiasmo internacional por el desarrollo sostenible ha propiciado múltiples maneras de clasificar los indicadores de sostenibilidad, lo cual propicia traslapes entre lo económico, lo social y lo ambiental. Por su parte, Bossel [16] explica que los indicadores son indispensables para guiar las políticas y decisiones en cualquier nivel gubernamental, social y territorial. Tales indicadores deben considerar las posibles implicaciones y no deben enfocarse a un solo segmento de la problemática sino a todo el conjunto. El número de indicadores debe ser tan pequeño como sea posible pero no menos de lo necesario, todos ellos deben ser comprensibles y compactos, así como cubrir todos los aspectos relevantes Por otra parte, como lo citan Taylor et al., [17] para que sean útiles los indicadores, deben ser relevantes, basados en una metodología, medibles, fáciles de comunicar y de acceder, pero también limitados en número y deben estar estructurados con una consecuencia lógica.

Con base en ese marco general, varios analistas agrupan los indicadores de sostenibilidad energética en las tres áreas básicas: económica, social y ambiental [4], [14], [17]. Sin embargo, no siempre es así, por ejemplo, el Banco Mundial [7] utiliza tres categorías distintas: acceso a energía, eficiencia energética y utilización de energías renovables.

El número de indicadores utilizados varía según el estudio. En una muestra de 14 estudios, la mayor parte utiliza menos de 10 indicadores, donde el mínimo es tres (véase la tabla 1). El Consejo Mundial de Energía, el Banco Mundial, y la Organización Internacional de Energía Atómica utilizan los conjuntos más cuantiosos, con 35, 27 y 19 indicadores respectivamente.

Tabla 1

Muestra de estudios que evalúan la sostenibilidad energética

Autor u organismo	*año*	*indicadores*
Departamento de Asuntos Económicos y Sociales. ONU	1995	3
Schipper et al.	2000	5
Organización Latinoamericana de Energía (OLADE), Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL), Deutsche Gesellschaft fur Technische Zusammernarbibeit (GTZ),	2001	8
Kemmler A. y Spreng D.	2007	8
Patlitzianas K. et al.	2007	11
Organismo Internacional de Energía Atómica	2008	19
Ibarrarán et al.	2009	7
Tsai W.	2010	3
Sheinbaum et al.	2012	8
Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL)	2015	6
Agencia Internacional de Energía (AIE)	2015	3
Organización Nacional de las Naciones Unidas, (ONU). Agenda 2030.	2015	8
Consejo Mundial de Energía (WEC)	2016	35
Banco Mundial (WBG)	2017	27

[a.] Fuente: elaboración propia.

Los estudios que utilizan una gran cantidad de indicadores hacen agregaciones para reducir su número y facilitar su manejo e interpretación. El Banco Mundial [7] consolida 80 subindicadores en 27 indicadores principales y 3 indicadores sintéticos; de igual forma, el Consejo Mundial de Energía [6] pasa de 35 a sólo 3; Iddrisu y Bhattacharyya [18] optan por compactar el conjunto en un índice general de sostenibilidad; Ibarrarán et al., [4] siguen ese mismo criterio y crean un solo indicador para estimar el avance en materia de energía segura, costo accesible y cuidado del ambiente.

III. EL CASO DE MÉXICO

La importancia de la energía en México se refleja en tres datos económicos: el sector energético contribuye con el 3% del producto interno bruto, la industria petrolera representa 14.9% del valor total de las exportaciones y los ingresos fiscales

provenientes del petróleo contribuye con el 37% al presupuesto federal [19]. En términos sociales, la cobertura eléctrica es una de las más altas de América Latina y las tarifas domésticas de bajo consumo son relativamente accesibles. Si bien la intensidad energética ha declinado y avanza el remplazo de petrolíferos en la generación de electricidad, los puntos débiles son, entre otros, la caída de la producción de hidrocarburos, el aumento sustancial en la importación de gas natural y petrolíferos, así como el avance lento de fuentes renovables [20]. El consumo de energía sigue dependiendo de los combustibles fósiles: el petróleo aporta 46.9%, el gas natural 38.1%, el carbón 6.9%, las fuentes renovables 7.2% y la energía nuclear 1.2% [21]. Además, el acceso se ha dificultado por el incremento en el precio de los combustibles, al desaparecer los subsidios y tomar como referencia las cotizaciones en el mercado internacional relevante.

En términos organizativos e institucionales, el sector energético no ha estado ajeno a las reformas de mercado que empezaron en la década de los noventas en los países de América Latina y el Caribe. El cambio más importante ocurrió en 2013 y 2014, cuando se modificó el marco jurídico para eliminar la exclusividad de las empresas públicas, liberalizar el comercio y la inversión, permitir la inversión extranjera y organizar el suministro de energía como mercado abiertos a la competencia. Con el cambio de estructura industrial, la reconfiguración institucional y una mayor integración energética con los mercados de América del Norte, se espera contar con energía suficiente, confiable y económica al tiempo que se transita hacia un sistema energético con menor huella de carbono.

¿Cuál ha sido el progreso de México en materia de sostenibilidad energética? Para responder a esta pregunta retomamos la idea de los ocho indicadores que propone la OLADE [10], pero calculados de una manera distinta en algunos casos, con la finalidad de reflejar la especificidad del sistema energético mexicano. El cálculo se realiza sobre una base anual a partir de 1990 con la finalidad de captar una visión de largo plazo. El periodo de análisis comprende 25 años durante los cuales el sector energético mexicano ha vivido una serie de transformaciones tanto en la oferta como en la demanda, en un contexto de reformas de mercado y amplias variaciones del precio del petróleo. A cada indicador se le da la misma importancia, de ahí su normalización, en una escala de 0 a 1, para comparar el avance individual con respecto a los demás indicadores.

A. Autarquía

Este indicador refleja la frágil sustentabilidad económica de países importadores de energía; es decir, la autosuficiencia y se obtiene al dividir las importaciones entre el consumo de energía. Este indicador está fuertemente relacionado con la seguridad del abastecimiento externo y el alto grado de independencia de las importaciones. Por lo regular, conviene que la demanda sea cubierta con energía local para no depender de importaciones y generar un problema de seguridad energética; tomando en cuenta este razonamiento, el indicador se normaliza fijando el máximo valor cuando no hay importaciones y el mínimo valor cuando toda la energía es importada.

En México, el peso de las importaciones en el consumo de energía ha crecido de 5% en 1990 a 34% en 2015, lo que permite afirmar que la autarquía, en términos normalizados, ha disminuido de 95% a 66% (véase la tabla 2). Ese resultado se explica, primero, por una producción de petrolíferos insuficiente para cubrir el aumento de la demanda, sobre todo de gasolina, debido a la falta de crecimiento de la capacidad de refinación en cuatro décadas; segundo, por mayor consumo de gas natural en la industria, pero sobre todo en la generación de electricidad, frente a una producción doméstica declinante en razón de la madurez del acervo geológico y al esfuerzo insuficiente para localizar y desarrollar nuevos yacimientos de gas.

Tabla 2

Autarquía energética 1990 – 2015						
	1990	***1995***	***2000***	***2005***	***2010***	***2015***
Importación (PJ)	243	374	892	1,175	2,063	2,904
Consumo nacional de energía (PJ)	4,900	5,462	6,679	7,957	8,271	8,529
Importación/consumo	0.05	0.07	0.13	0.15	0.25	0.34
Valor normalizado	0.95	0.93	0.87	0.85	0.75	0.66

[b.] Fuente: cálculo propio, con base en datos de la Secretaría de Energía [22].

B. Robustez.

Este indicador mide la fortaleza de la economía para resistir afectaciones en el sector energético causadas por fenómenos externos. La robustez tiene que ver con flujos estables de los ingresos por exportaciones y, una reducción del riesgo de desequilibrio en el balance de pagos. Existen varias formas de medir ese atributo, la OLADE [5], [10] utiliza un indicador simple: el valor de las exportaciones netas de energía con relación al PIB; por su parte, Sheinbaum et al., [14] combinan tres indicadores, a saber: exportaciones de petróleo con relación al PIB, participación del petrolero en los ingresos fiscales y la relación deuda/inversión en el sector petrolero; el Consejo Mundial de Energía [6] también utiliza tres indicadores para medir este atributo: diversidad de fuentes de energía en el sector eléctrico, almacenamiento de energía y capacidad de los recursos humanos en el sector energético. Como la idea es cuantificar la vulnerabilidad del desempeño de economías altamente dependientes de su exportación energética, en esta investigación utilizamos el indicador propuesto por la OLADE [5], que es el cociente de las exportaciones de energía entre el producto interno bruto (PIB), un valor bajo de este indicador denota mayor robustez y viceversa. En la tabla 3 se puede observar que la robustez energética del sector ha mejorado al pasar de 54% a 76% lo cual indica un avance en la sostenibilidad.

Tabla 3

Robustez energética 1990 – 2015	*1990*	*1995*	*2000*	*2005*	*2010*	*2015*
Exportaciones (millones de bep)	490.7	492.3	622.6	713.2	595.7	507.5
PIB a precios constantes de 2011 en miles de mdd	1074	1192	1527	1657	1823	2095
Exportaciones/PIB (bep/mil US$)	0.46	0.41	0.41	0.43	0.33	0.24
Valor normalizado	0.54	0.59	0.59	0.57	0.67	0.76

[c.] Fuente: cálculo propio, con base en datos de la Secretaría de Energía [22] y del Banco Mundial [23].

C. Productividad.

Este indicador se calcula como la relación entre el PIB y el consumo nacional de energía. La productividad aumenta cuando aumenta el PIB usando la misma cantidad de energía, a mayor productividad menor intensidad energética. Nótese que productividad no es sinónimo de eficiencia energética, la productividad aumenta cuando aumenta la eficiencia de los procesos, pero también cuando se deslocalizan las industrias intensivas en energía o se transita a una economía basada en servicios. La manera de calcular el PIB también influye en la productividad. Siguiendo el criterio de la OLADE [10], el indicador se normaliza estableciendo que el doble de la productividad energética en 1990, año de base de este análisis, equivale a 1. Con base en ese criterio se concluye que la productividad ha aumentado de 0.5 a 0.63 lo cual representa un avance en términos de sostenibilidad, véase tabla 4.

Tabla 4

Productividad energética 1990 – 2015	*1990*	*1995*	*2000*	*2005*	*2010*	*2015*
PIB a precios constantes de 2011 en miles de mdd	1074	1191	1527	1657	1822	2095
Consumo nacional de energía (PJ)	4900	5462	6679	7957	8271	8529
Productividad energética (PIB/MJ)	0.21	0.22	0.24	0.22	0.25	0.27
Valor normalizado	0.50	0.52	0.59	0.53	0.60	0.64

[d.] Fuente: cálculo propio, con base en datos del Banco Mundial [23].

D. Cobertura eléctrica.

Este indicador se refiere al número de hogares que cuentan con energía eléctrica con respecto al total de viviendas, el incremento de la cobertura eléctrica se considera como un elemento de sostenibilidad toda vez que la disposición de energía eléctrica mejora la calidad de vida. La normalización es directa: el máximo valor se alcanza cuando toda la población tiene acceso al servicio. En el periodo de análisis la tasa de electrificación pasó de 94.0 a 99.2% (véase la tabla 5).

Tabla 5

Cobertura eléctrica 1990 – 2015	*1990*	*1995*	*2000*	*2005*	*2010*	*2015*
Tasa de cobertura eléctrica (%)	94.04	95.64	98.01	98.93	99.24	99.28
Valor normalizado	0.94	0.96	0.98	0.99	0.99	0.99

[e.] Fuente: cálculo propio, con base en datos del Banco Mundial [23].

E. Cobertura de necesidades energéticas básicas.

El nivel y la estructura del consumo energético de un país puede ser un indicador del nivel de vida de sus habitantes ya que la energía es un rubro de suma importancia dentro de los gastos familiares. Este indicador refleja el consumo de energía utilizado para satisfacer las necesidades de confort térmico, iluminación, refrigeración, cocción, comunicación, información, entretenimiento y otras necesidades de los hogares. Se calcula dividiendo la energía útil entre el consumo final de energía en el sector residencial. En los anuarios estadísticos no se publican series de energía útil, sin embargo, es posible estimarla multiplicando la energía final contenida en los energéticos utilizados en los hogares por un factor de eficiencia sugerido en la literatura [10], [17], [24]. Para normalizar, se toma el valor uno cuando la eficiencia es máxima (energía final es igual a la energía útil) y el valor nulo cuando la ineficiencia es máxima (la energía final no produce energía útil); ambas situaciones son teóricas, pero establecen un rango de eficiencia y a mayor eficiencia más oportunidad para cubrir necesidades básicas.

En el periodo de tiempo considerado se observa que el indicador pasa de 32 a 41% lo cual indica una mejora sustantiva en cuestión de cobertura de necesidades energéticas básicas (véase tabla 6).

F. Pureza energértica.

Este indicador evidencia la contaminación atmosférica generada por el consumo de energía. Aunque son varios los contaminantes, se consideró el criterio de la OLADE [10] de sólo tomar en cuenta las emisiones de dióxido de carbono (CO_2), por su importancia en el cambio climático y el calentamiento global. El indicador se estima entonces como la relación entre emisiones de CO_2 y el consumo de energía. Para la normalización existen varios criterios, la OLADE, por ejemplo, considera la emisión de una tonelada (t) de CO_2 por barril equivalente de petróleo (bep) como insostenible, pero si ese nivel se reduce a 0.3 t/bep ya es sostenible. Otro criterio consiste en tomar como referencia el Protocolo de Kyoto que plantea como deseable una reducción de 5% en las emisiones mundiales de CO_2 en un periodo de 30 años; este es el criterio que siguen Sheinbaum et al., [14]. Con la finalidad de tener una referencia más actualizada en este estudio se utilizó el compromiso asumido por México ante la Convención Marco de Cambio Climático de la ONU, durante la cumbre de Paris en 2015, el cual fue ratificado por el Senado de la República en septiembre de 2016, y que tiene previsto reducir la emisión

de gases de efecto invernadero en un 22% para el año 2030 [25].

Tabla 6

Cobertura de necesidades energéticas básicas 1990 – 2015						
	1990	*1995*	*2000*	*2005*	*2010*	*2015*
Consumo final de energía en el sector residencial (PJ)						
Energía solar	0.41	0.59	1.02	1.19	2.84	5.29
Leña	276.46	279.34	284.98	266.43	259.31	252.84
Gas LP	252.57	301.25	292.78	274.99	292.53	253.39
Querosenos	9.56	4.10	1.36	1.48	1.18	2.57
Gas seco	29.55	20.04	20.98	34.01	31.56	37.43
Electricidad	73.40	102.46	130.06	153.11	177.87	203.75
Total (PJ)	641.96	707.78	731.17	731.21	765.29	755.27
Energía útil en el sector residencial (PJ)						
Energía solar (eficiencia: 0.15)	0.06	0.09	0.15	0.18	0.43	0.79
Leña (eficiencia: 0.1)	27.65	27.93	28.50	26.64	25.93	25.28
Gas LP (eficiencia: 0.4)	101.03	120.50	117.11	110.00	117.01	101.36
Querosenos (eficiencia: 0.35)	3.35	1.44	0.48	0.52	0.41	0.90
Gas seco (eficiencia: 0.4)	11.82	8.02	8.39	13.60	12.63	14.97
Electricidad (eficiencia: 0.8)	58.72	81.97	104.05	122.49	142.29	163.00
Total (PJ)	202.63	239.94	258.68	273.43	298.70	306.31
Tasa de cobertura energética normalizada	0.32	0.32	0.35	0.37	0.39	0.41

[f.] Fuente: cálculo propio, con base en datos de la Secretaría de Energía [22].

La normalización se consideró tomando como punto de partida las emisiones de CO_2 del año 1990 y a partir de ello se consideró el máximo de emisiones que deberían alcanzarse de manera que, para el año 2030 se haya logrado una reducción del 22%; si la reducción deseada alcanza o supera esta meta se asigna un 1, de lo contrario se asigna un valor menor dependiendo qué tanto nos acercamos al valor deseable.
La intensidad de las emisiones de CO_2 en el sector energético (medida en kg/kg equivalentes de petróleo) ha tenido un comportamiento casi constante en el periodo de estudio según datos más recientes del Banco Mundial, lo que nos hace estar lejos de la reducción deseada (véase tabla 7).

G. Aprovechamiento de fuentes renovables de energía.

Es un indicador que representa la participación de las fuentes renovables en el consumo nacional de energía. Lo deseable es que dicha participación se incremente al tiempo que disminuye el peso relativo de los combustibles fósiles; esta transición es un factor clave para la sostenibilidad. Un criterio para evaluar este aprovechamiento es considerar el compromiso de México, con base en los Acuerdos de París 2015 en que el Gobierno Mexicano [25] se comprometió a que en el 2024 el 35% de la energía eléctrica generada en el país debería ser limpia (es decir, generada a partir de la utilización de fuentes naturales como el viento, agua, solar y geotérmica). Por su parte [10] sugiere normalizar el indicador considerando el valor unitario cuando el 50% del consumo es cubierto con renovables, éste es el criterio retenido en este estudio ya que, aunque es más exigente, involucra todo el sector energético; el primer criterio se refiere al sector eléctrico que, si bien tiene una participación importante, solo es una parte del sector energético mexicano. La normalización toma como base el mayor nivel alcanzado por las fuentes renovables en la canasta energética en 1990, así en el periodo de estudio el valor del indicador declina tendencialmente en una trayectoria alejada de la sostenibilidad (véase tabla 8).

Tabla 7

Pureza energética 1990 – 2015						
	1990	*1995*	*2000*	*2005*	*2010*	*2015*
Consumo nacional de energía (PJ)	4,900	5,462	6,679	7,957	8,271	8,529
Intensidad de emisiones de CO2 en el sector energético (kg/kg equiv. de petróleo).	2.57	2.53	2.66	2.61	2.66	2.54
Normalizado (base 1990, reducción del 22% al 2030 según el Acuerdo de París, 2015)	1.00	0.99	0.92	0.90	0.86	0.87

[g.] Fuente: cálculo propio, con base en datos del Banco Mundial [23] y de la Secretaría de Energía [22].

Tabla 8

Aprovechamiento de fuentes renovables de energía 1990 – 2015						
	1990	*1995*	*2000*	*2005*	*2010*	*2015*
Consumo nacional de energía (PJ)	4,900	5,462	6,679	7,957	8,271	8,651
Combustibles fósiles en el consumo de energía (%)	87.4	86.2	87.2	88.6	90.5	90.2
Energías renovables en el consumo de energía[1] (%)	14.41	13.26	12.17	10.30	9.36	9.80
Energías renovables en el consumo de energía (normalizada)	1.00	0.76	0.59	0.44	0.35	0.34

[h.] Fuente: cálculo propio, con base en datos del Banco Mundial [23] y de la Secretaría de Energía [22].

H. Duración de las reservas de combustibles fósiles.

Este indicador mide el tiempo restante de un recurso no renovable suponiendo que la tasa de extracción permanece constante, se calcula dividiendo las reservas de combustibles fósiles entre la producción. La OLADE [10] al igual que Salgado y Altomonte [17] proponen considerar 25 años para el valor unitario, mientras que Sheinbaum et al., [14] consideran 45 años. Este último criterio es el que considera este estudio porque se incluyen las reservas probadas, probables y posibles. En México la producción anual de petróleo ha pasado de 930 millones de barriles en 1990 a 827 en 2015 (véase la tabla 9); en el mismo periodo las reservas totales se

[1] Según datos del Banco Mundial abarcando hidroeléctrica, eólica y solar.

han reducido a la mitad pasando de 45 mil 250 a 21 mil 354 millones de barriles. Como resultado, la vida de las reservas se ha reducido de 48.6 a 25.8 años. Para la normalización se toma como año de referencia 1990, que es donde se observó el mayor valor del periodo y año de partida de este análisis.

Tabla 9

Alcance de las reservas de petróleo 1990 – 2015						
	1990	*1995*	*2000*	*2005*	*2010*	*2015*
Reservas de petróleo (millones de barriles)	45,250	43,127	41,495	33,312	30,497	21,354
Producción anual de petróleo (millones de barriles)	930	955	1099	1217	941	827
Duración de las reservas (años)	48.65	45.15	37.74	27.38	32.42	25.81
Duración de las reservas normalizado	1.00	0.93	0.78	0.56	0.67	0.53

[i] Fuente: cálculo propio, con cifras de la Base de Datos Institucionales de PEMEX, Anuarios estadísticos [26]

IV. RESULTADOS

En la tabla 10 se muestran los valores normalizados de los ocho indicadores y su promedio simple en los años 1990 y 2015, tal promedio refleja el grado de sostenibilidad alcanzado por el sistema energético mexicano en su conjunto, considerando el mismo peso para cada uno de los ocho indicadores.

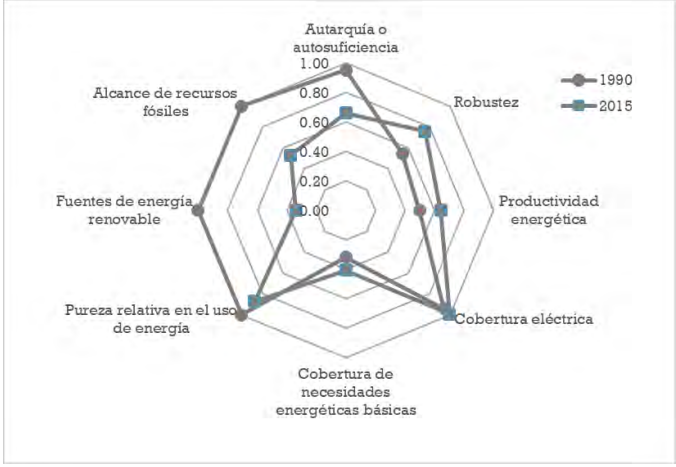
Tabla 20

Indicadores de sostenibilidad normalizados para México, de 1990 a 2015		
Indicadores	***1990***	***2015***
Autarquía energética o autosuficiencia	0.95	0.66
Robustez	0.54	0.76
Productividad energética	0.50	0.64
Cobertura eléctrica	0.94	0.99
Cobertura de necesidades energéticas básicas	0.32	0.41
Pureza relativa en el uso de energía	1.00	0.87
Aprovechamiento de fuentes renovables de energía	1.00	0.34
Duración de recursos fósiles	1.00	0.53
Promedio total	0.78	0.65

[j] Fuente: elaboración propia.

De las cifras expuestas se observa que el índice general de sostenibilidad disminuyó 17.7% lo que implica que México no avanza por una senda de sostenibilidad creciente. Hay retrocesos en materia de autarquía, pureza relativa energética, así como en el aprovechamiento de fuentes renovables de energía y la duración de recursos fósiles. Los avances en la robustez, productividad energética, la cobertura eléctrica y la cobertura de necesidades energéticas básicas no compensan los retrocesos. El resultado neto es menor sostenibilidad en el presente que en el pasado como puede observarse en la figura 1.

Indicadores de sostenibilidad para el sector energético en México de 1990 a 2015.



Fuente: elaboración propia.

En dicha gráfica se muestran los ocho indicadores normalizados. El valor unitario de los indicadores define un octaedro cuya área representa un nivel ideal pero alcanzable de sostenibilidad energética. En ese gráfico se representan los valores obtenidos para cada indicador en el año de 1990 y 2015, los cuales representan los vértices de un polígono de mayor o menor grado de sostenibilidad de acuerdo con el área que delimitan. Se aprecia claramente que el área del polígono en 2015 es significativamente menor que el de 1990. El retroceso es notorio. El conjunto de indicadores utilizado da cuenta de un sistema energético altamente dependiente de los combustibles fósiles, con reservas menguantes, proclive a las importaciones y vulnerable a los altibajos del mercado petrolero internacional. A pesar de que México cuenta con una abundante cartera de opciones de mitigación de gases de efecto invernadero basadas en energías renovables y eficiencia energética [19], la transición hacia las fuentes renovables de energía no avanza lo suficiente. La política energética ha favorecido a los combustibles fósiles y las substituciones entre ellos mismos, sobre todo el remplazo de petrolíferos por gas natural, y aún en el terreno preferido de los hidrocarburos su aprovechamiento está lejos de ser óptimo. La inversión en recuperación mejorada y asistida, así como en búsqueda de nuevos yacimientos, no ha estado a la altura de las circunstancias, caracterizada por una avanzada madurez del acervo geológico. Concentrar atención y recursos en la extracción y hacer poco en exploración ha terminado por colapsar las reservas. De igual modo, la política de garantizar la seguridad energética de México en el marco de la seguridad energética de América del Norte tampoco ha favorecido la transición energética porque dicha seguridad está basada en la dinámica de los combustibles fósiles. México sigue siendo un país que alimenta la mayor parte de su economía con fuentes de energía no renovables (los combustibles fósiles aportan el

91.6% de la oferta interna de energía << petróleo 43%, gas natural 42.5% y carbón 6.1%>>; las energías renovables y la energía nuclear apenas representan el 7% y el 1.4% respectivamente). Adicionalmente, las energías renovables y la eficiencia energética intervienen de manera marginal en los procesos productivos.

V. CONCLUSIONES

Si el desarrollo no es sostenible no es desarrollo. En este artículo nos propusimos evaluar la sostenibilidad del sistema energético en México entre 1990 y 2015, utilizando la metodología propuesta por tres organismos internacionales [10], pero con adaptaciones para reflejar con mayor precisión y actualización el caso de México. Al término del análisis concluimos que la sostenibilidad del sector energético mexicano disminuyó 17.7% en los últimos 25 años. Esa conclusión es consistente con las de otros estudios a pesar de las diferencias metodológicas. Aunque hubo avances en materia de robustez, productividad energética, cobertura eléctrica y cobertura de necesidades energéticas básicas, hubo regresiones importantes en autarquía, pureza energética, aprovechamiento de fuentes renovables de energía y duración de las reservas de combustibles fósiles. Los avances han sido insuficientes para compensar los retrocesos y el resultado neto es menor sostenibilidad.

La transición hacia un sistema energético sostenible tiene como barreras principales la falta de articulación de las políticas energética y ambiental, así como el importante papel de los ingresos petroleros en las finanzas públicas que da perennidad a la extracción y consumo de hidrocarburos. La política energética centra su atención en el sector petrolero y deja en segundo plano el aprovechamiento de las fuentes renovables, la eficiencia en los procesos de transformación y la racionalidad en el consumo. Para avanzar se requiere una política energética de Estado enfocada de manera inequívoca a la sostenibilidad que trascienda la inmediatez de los periodos gubernamentales. Sólo así se logrará un bienestar económico y social de la mano con un ambiente sano.

REFERENCIAS

[1] Organización de las Naciones Unidas, ONU, "Informe Brundtland. Informe de la Comisión Munidal sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo. Nuestro futuro común, 1987.

[2] Organización de las Naciones Unidas, ONU, "Transformar muestro mundo. La agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible. Asamblea General Naciones Unidas", 2015.

[3] A. Kemmler and D. Spreng, "Indicators for tracking sustainability in developing countries". *Energy Policy*, vol. 35, no. 4, pp. 2466 – 2480, 2007.

[4] E. Ibarrarán, B. Davidsdottir, R. Gracida, "Índice de Sustentabilidad Energética: estimaciones para México". *Principios*, vol. 15, pp. 85 – 100, 2009.

[5] Organización Latinoamericana de Energía, OLADE, "Manual de Planificación Energética", Ecuador, 2017.

[6] Consejo Mundial de Energía, WEC, "World Energy Trilemma Index", United Kingdom, 2016.

[7] Banco Mundial, WBG, "Regulatory Indicators for Sustainable Energy". RISE, USA, 2016.

[8] Secretaría de Energía, SENER, "Indicadores de Eficiencia Energética en México. 5 sectores, 5 retos", México, 2011.

[9] Secretaría de Energía, SENER, "Balance Nacional de Energía 2015", México, 2016.

[10] Organización Latinoamericana de Energía OLADE, Comisión Económica para América Latina y el Caribe CEPAL, Deutsche Gesellschaft fur Technische Zusammenarbeit GTZ, "Energía y desarrollo sustentable en América Latina y el Caribe: Enfoques para la política energética", Ecuador, 1997.

[11] Organismo Internacional de Energía Atómica, OIEA, "Indicadores energéticos del desarrollo sostenible: directrices y metodologías", Austria, 2008.

[12] W. T. Tsai, "Energy sustainability from analysis of sustainable development indicators: A case study in Taiwan", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, no. 7, pp. 2131 – 2138, 2010.

[13] J. Molina, V. Martínez, H. Rudnick, "Indicadores de Seguridad Energética. Aplicación al Sector Energético de Chile". Pontificia Universidad Católica de Chile, 2009.

[14] C. Sheinbaum, B. Ruiz, V. Rodríguez, "Mexican energy policy and sustainability indicators", *Energy Policy*, vol. 46, pp. 278 – 283, (2012).

[15] J. Rinee, J. Lyyimaki, P. Kautto, "From sustainability to well-being: Lessons learned from the use of sustainable development indicators at national and EU level", *Ecological Indicators*, vol. 35, pp. 35 – 42, 2013.

[16] H. Bossel, *Indicators for Sustainable Development: Theory, Method, Applications*, Canada, International Institute for Sustainable Development, 1999.

[17] R. Salgado y H. Altomonte, "Indicadores de Sustentabilidad 1990 – 1999", *CEPAL*, vol. 17, no. 3, pp. 1 – 79, 2002.

[18] I. Iddrisu y S. Bhattacharyya, "Sustainable Energy Development Index: A multi-dimensional indicator for measuring sustainable energy development", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Science Direct, 2015.

[19] J. Islas, F. Manzini, P. Macías, G. Grande, *Hacia un sistema energético mexicano bajo en carbono*, primera edición, Reflexio ediciones, México, 2015.

[20] Z. Guevara, O. Cordoba, E. García, R. Bouchain, "The Status and Evolution of Energy Supply and Use in Mexico Prior to the 2014 Energy Reform: An Input-Output Approach", *Economies*, vol 5, no. 10, Switzerland, 2017.

[21] Secretaría de Energía, SENER, "Balance Nacional de Energía 2018", México, 2019.

[22] Secretaría de Energía, SENER, "Sistema de Información Energética. Balance Nacional de Energía. Indicadores económicos y energéticos", 2019. <http://sie.energia.gob.mx>.

[23] Banco Mundial, WBG, "World Bank Open Data", 2019. <https://data.worldbank.org/>.

[24] Agencia Internacional de Energía Renovable, IRENA, "Solar Energy", 2017, <https://www.irena.org/solar>.

[25] Secretaría de Gobernación, SEGOB, "Compromisos de mitigación y adaptación ante el cambio climático para el periodo 2020 – 2030, 2019, <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/162974/2015_indc_esp.pdf>.

[26] Petróleos Mexicanos, PEMEX, "Anuarios estadísticos 1990 a 2017". <http://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Paginas/AnuarioEstadistico.aspx>

Simulation of the assisted methane combustion process with solar hydrogen

M. Ruiz Reyes, H. Flores Sánchez, F. M. Pacheco Aguirre, A. Sampieri Croda.*
Facultad de Ingeniería Química
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
Puebla, México.
*mayra.ruiz@correo.buap.mx

Abstract- To promote the use of non-fossil fuels, the development and adaptation of clean energy generation and its use, in this work the Aspen Plus V8.8 simulation of the assisted combustion process is carried out. with solar hydrogen in a power cycle. The flexibility of the process is determined by parametric analysis of the reaction system of the power cycle. The simulation model was preliminarily validated with experimental data from conventional systems reported by the literature obtaining a correlation of R2 = 91.41 %. Subsequently, the process is modified by coupling the assisted combustion technology in exchange mode, to analyze the thermodynamic performance in relation to conventional systems in steady state.

Assuming as baseline the production of hydrogen obtained from a modular system of electrolytic cells powered by solar energy, the intermittent nature of the energy source is contemplated in the simulation of the production of hydrogen, which has an oscillating behavior. For the modeling of the variation of incidence of solar radiation, historical data (6 years) of environmental conditions of the metropolitan area of Puebla were taken. The dynamics of variation of the thermodynamic efficiency of the process is evaluated by sensitivity analysis under the criterion of the succession of quasi-stationary states, which determines the adjustment ranges of the operating conditions of the reaction system that allow marginal behavior stable in the efficiency of the process.

Keywords— Assisted combustion; Solar Hydrogen; Simulation

I. INTRODUCCIÓN

Over the years the demand for electric power has increased rapidly worldwide, research shows that this growth is of an average annual rate of 16.7% per year [1]. In Mexico, the percentage of electric power generated from the combustion of fossil fuels is 80%, with power cycles being the technology most used. The combustion of fossil fuels promotes the emission of greenhouse gases (GHG), which has motivated the use of new energy vectors. [2]. The operation of the thermal power plants is complex due to the high temperatures and pressures that the working fluids reach, and consequently the operating conditions of the process [3]. Combined cycles are cogeneration technologies that simultaneously use the energy and heat of a single source of primary energy or fuel, which provides a more efficient energy generation system [4], consisting of a thermodynamic cycle of coupled Brayton and Rankine [5]. The Heat Recovery Steam Generator (HRSG) captures the heat of the gas turbine and uses it to increase the temperature of the steam (working fluid) in the Rankine cycle (steam cycle) [6]. In particular, the turbines are represented based on the conceptual design of the stages (1) Compression, (2) Reaction and (3) Expansion. According to [7], the gas turbine is designed to operate with a constant volume in the compressor. When the ambient air temperature increases, its specific mass is reduced. To ensure the same volumetric flow of air, the mass flow is reduced, which causes the power of the gas turbine and the amount of heat generated in the HRSG to decrease [3]. In the combustion of conventional cycles, an external agent can be used to ignite fuel and air mixtures, in order to reduce the amount of energy necessary for ignition, what is known as combustion or assisted ignition. This technology can be carried out using hydrogen generated from a clean primary source such as solar energy.

Solar radiation data play an important role in the design, simulation and evaluation of the performance of solar devices. Currently, the global solar radiation (H) as well as the diffuse solar radiation (HD), the main component of global solar radiation, are monitored in a few stations around the world due to the high costs and limitations of the technologies used for their measurement [8]. Since the 1960s, correlations have been developed that involve terms such as the diffuse fraction (relation between Hd and H) and the diffuse coefficient, the ratio of Hd to the extraterrestrial solar radiation "Ho", (solar radiation incident outside the earth's atmosphere) [9], dependent on the eccentricity factor representing the inverse relative distance between sun and earth [10]. The correlations are in function meteorological factors that cause variability in the value of the radiation, due to processes of attenuation from the earth's atmosphere until reaching the terrestrial surface, according to these factors the models are divided into 4 categories, according to the variables involved.

The models of the first category consider the diffuse fraction an the diffuse coefficient only in terms of the clearness index, this being the ratio of the global solar radiation between the extraterrestiral solar radiation, in the second category the models are in function of the relative sunshine duration (sunshine duration between maximum possible sunshine

duration), the third category is a mixture of both, while the fourth is a mixture of all the previous ones with meteorological parameters [10] such as average, maximum and minimum air temperature, relative humidity, day of year, latitude, solar declination angle (angle between the plane perpendicular to a line between the earth and the sun an de earth's axis), sunset hour angle. Some parameters such as the air mass, the zenith angle and the solar altitude solar are present with less frequency in this type of setting.

The models mentioned can be polynomials of 1st, 2nd, 3rd and 4th order, logarithmic, exponential, power and inverse functions, where the time scale of the radiation is mostly per day. The correlations in terms of the sunshine duration and the clearness index, are within the best adjustments as well as the correlations depending on the sunshine duration, temperature and relative humidity [11]. However, in recent investigations have included precipitation as a new parameter, because this has a greater influence than the temperature and relative humidity in the diffuse radiation, its importance is highlighted in areas of high humidity, while in areas arid, relative humidity predominates. The results obtained by the new models as a function of precipitation show a greater accuracy than those reported only dependent on temperature and relative humidity [10].

Due to the above, it is necessary to study the factors that contribute to the adaptation of current technology for transition towards the use of alternate energy sources such as solar hydrogen and electricity generation.

II. METHODOLOGY

The simulation of the base power cycle was developed using as reference the operation of a turbocharger of a very lightweight car that is made up of a turbine and a compressor both of radial-axial flow, connected in a single axis. The work carried out in the turbine is generated by the gases coming from the combustor where the chemical reaction takes place between the fuel and the oxidant, whose regulation is carried out by varying fuel and air flows in the feed (Fig. 1), the thermodynamic model used for the power cycle was Peng-Robinson.

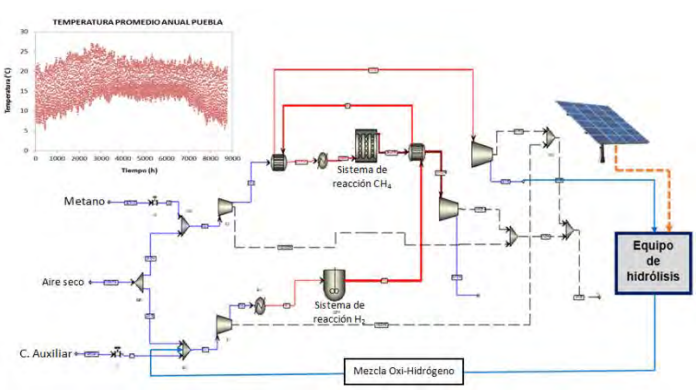


Fig. 1. Diagram of the power cycle assisted combustion with solar hydrogen

The combustion cans were simulated using a PFR reactor whose hydrodynamics adequately represents the functioning of a combustion cans [12]. The combustion of methane was simulated using the kinetic model proposed by [13]:

$$-R_{CH_4} = \frac{k_{0,CH_4}.e^{-E/RT}.C_{CH_4}}{1+K_{0,H_2O}.e^{\Delta H_{ads}/RT}.C_{H_2O}} \quad (1)$$

Where: $k_{o,CH4}$=8.01x10^3 s^{-1}, $k_{o,H2O}$=0.0527 $m^3 \cdot mol^{-1}$ $k_{0,CH_4} = 8.01 \times 10^3 s^{-1}$, $K_{0,H_2O} = 0.0527 m^3 \cdot mol^{-1}$, Ea=35.7 kJ·mol^{-1}, ΔH_{abs}=24.1 kJ·mol^{-1}, $E_a = 35.7 kJ \cdot mol^{-1}$, $\Delta H_{abs} = 24.1 kJ \cdot mol^{-1}$

The simulation of the hydrogen combustion process was developed considering that the combustion reaction of hydrogen is limited by the kinetics of the process by the model described by [14], whose reaction speed is defined by equation (2).

$$-r_{H_2} = k_{0,H_2} C_{H_2} C_{O_2}^{0.5} e^{-E_a/RT} \quad (2)$$

where: $k_{0,H_2} = 1.8 \times 10^{13} kmol^{-0.5} m^{1.5}\ s^{-1}$, $E_a = 146.4\ kJ \cdot mol^{-1}$

In this work it is considered that hydrogen is obtained in the process of alkaline hydrolysis and the cell is fed with solar energy. Based on the data reported by the monitoring station located in Puebla, Pue. of the System of Information and Visualization of Automatic Stations (SIVEA), a database of average (global) solar radiation (S, W / m2) is generated, measured in a lapse of 10 minutes, during a day (Fig. 3); These data are used to calculate the characteristic curve of a solar panel according to the Shockley methodology (Fig. 4). Likewise, a mathematical correlation is generated to model the variation of the incidence of radiation as a function of temperature (Fig. 5). The characterization of the power cycle is carried out in two stages. In the first stage, the simulation is carried out keeping the flow of H_2 constant and the efficiency of the process is evaluated. In the second stage, the H_2 supply is varied, as a consequence of the variation in the incidence of solar radiation and its effect on the reactor where the hydrolysis of the water is modeled. For the adjustment of the air supply flow, calculation modules coupled with sensitivity analyzes were used.

To develop the simulation of the electrolytic reaction system, the thermodynamic model ELECNTRL was used. It was considered that the hydrolysis of the water molecule is carried out using KOH as the electrolyte, whose dissociation reaction is limited by equilibrium. For the simulation of the hydrolysis

process of the water molecule, the following reactions were considered:

$$H_2O_{(l)} \rightarrow H_{2(l)} + \frac{1}{2}O_{(l)} \quad (3)$$

$$2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^-{}_{(l)} \quad (4)$$

$$2OH_{(l)} \rightarrow \frac{1}{2}O_{2(g)} + H_2O_{(l)} + 2e^- \quad (5)$$

The extent of reaction and distribution of components was determined using the following equations, which were coupled to the simulation.

$$\ln K_a = \frac{n \cdot F \cdot E^\circ}{R \cdot T} \quad (6)$$

$$\Delta_{rxn}G = -n \cdot F \cdot E^\circ + R \cdot T \ln \prod_i a_i^{v_i} \quad (7)$$

Where E ° the zero-current cell potential when the ions are in their standard states, F is the Faraday constant (96.485 C / mol), moles of electrons across a potential difference of E.

III. RESULTADOS

In Fig. 1 the diagram used for the simulation in ASPEN PLUS V8.8 of the power cycle is shown.

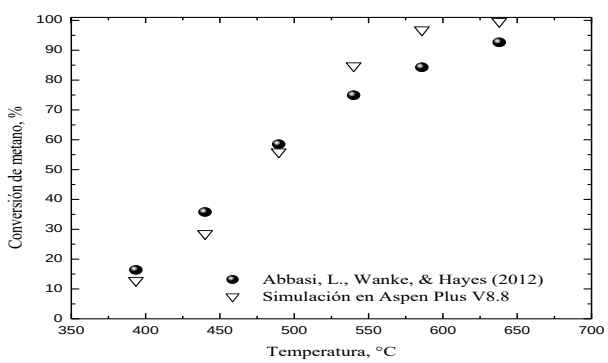


Fig. 2. Validation of the reaction system for methane

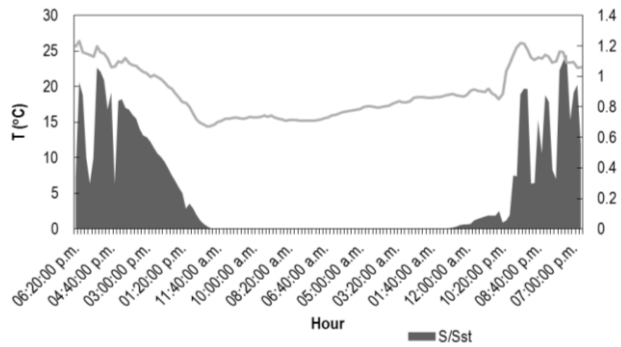


Fig. 3. Global Solar Radiation Data (S) as a function of Standard Solar Radiation (SST) and Temperature (° C) in a 24hr period

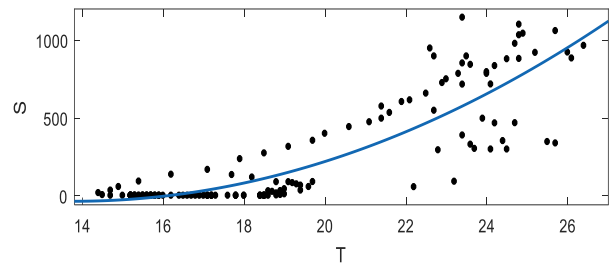


Fig. 4. Polynomial regression S vs T, (R2=75.3 %)

$$S(T) = 6.629 \cdot T^2 + -182.8 \cdot T + 1226 \quad (8)$$

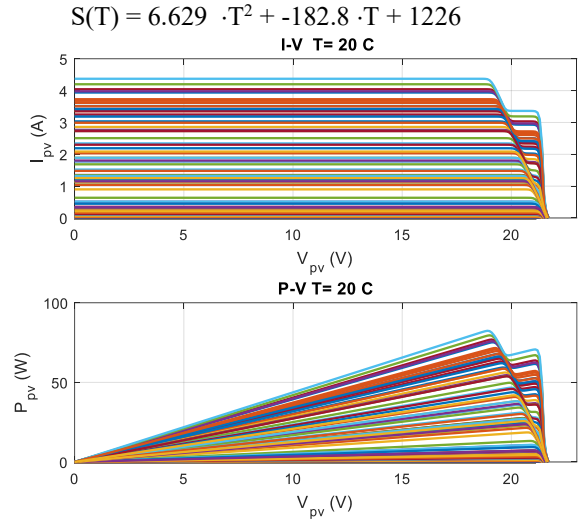


Fig. 5. Simulation of characteristic curves of the theoretical solar panel

Fig 6 shows the preliminary results of the behavior of the power cycle using different methane flows, keeping the flow of hydrogen constant.

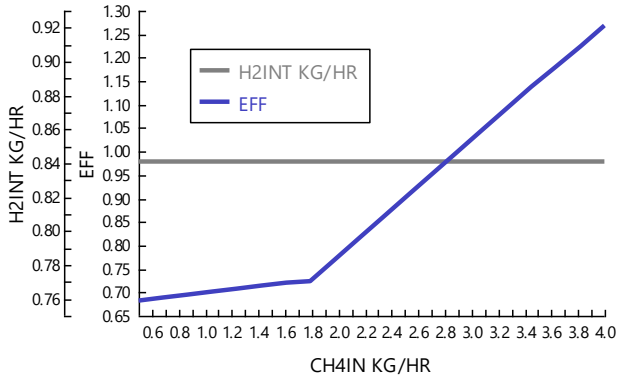


Fig. 6. Efficiency of the power cycle by varying the flow of CH_4 to constant H_2 flow

Fig. 7 shows the thermal exposure temperature of the panel with which the production of hydrogen is determined using solar radiation as an energy source. The hydrogen fed into the process increases the efficiency of the power cycle. Whose effect is more evident when the flow of H_2 is above 50% with respect to methane flow.

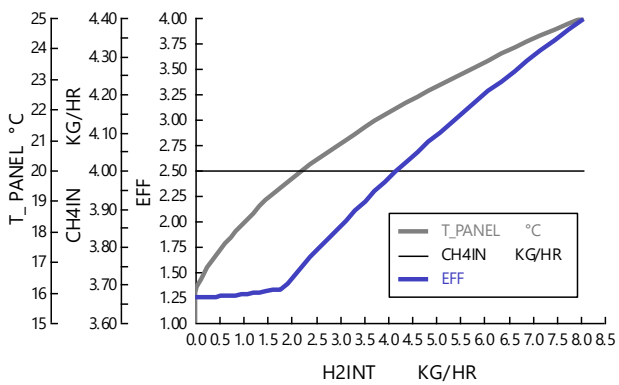


Fig. 7. Efficiency of the power cycle by varying the flow of H_2 to constant CH_4 flow

Fig. 8 shows the effect of the flow of H_2 fed to the process with respect to the thermal condition of the reaction system, where it can be seen that at higher proportions of H_2, the temperature exceeds the thermal limits of materials commonly used in construction. of turbines. Those that imply the need to adequately regulate H_2 production.

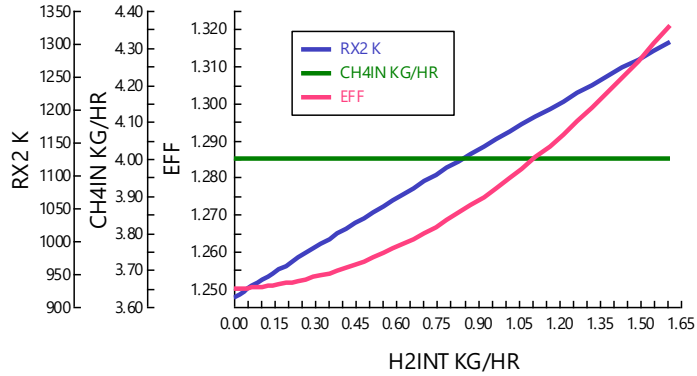


Fig. 8. Effect of temperature and efficiency as function to the flow of hydrogen in the system

IV. CONCLUSIONS

A simulation was performed in Aspen Plus V8.8 of the process of combustion assisted with solar hydrogen in a power cycle. The simulation model developed was preliminarily validated with experimental data from conventional systems reported by the literature obtaining a correlation of $R^2 = 91.41\%$. Due to the lower ignition energy required by the H_2 combined with the higher thermal load it provides during its combustion; the supply of H_2 to the process allows the reduction of the CH_4 consumption in addition to obtaining higher temperatures in the reaction stage that grants greater energy to the turbine. However, it is found that the maximum flow of hydrogen supplied to the process is restricted by the thermal limit of the construction materials if the adaptation of the current processes is sought.

V. REFERENCES

[1] Koomey, J. G. 2008 "Worldwide Electricity Used in Data Centers." Environmental Research Letters. 3:1–8.

[2] Lin, Boqiang, and I. Nelson Benjamin. 2018. "Causal Relationships between Energy Consumption, Foreign Direct Investment and Economic Growth for MINT: Evidence from Panel Dynamic Ordinary Least Square Models." Journal of Cleaner Production 197:708–20.

[3] Arrieta FRP, Lora EES. 2005 "Influence of ambient temperature on combined-cycle power-plant performance". Applied Energy. 80:261–72.

[4] Antonanzas J, Jimenez E, Blanco J, Antonanzas-Torres F. 2014 "Potential solar thermal integration in Spanish combined cycle gas turbines". Renewable and Sustainable Energy Reviews.37:36–46.

[5] Bao J, Zhao L. 2013. "A review of working fluid and expander selections for organic Rankine cycle". Renewable and Sustainable Energy Reviews.24:325–42

[6] Corsini A, Rispoli F, Santoli Ld, Pantaleo AM, Camporeale S, Fortunato B. 2015 "70th Conference of the Italian Thermal Machines Engineering Association, ATI2015Small scale biomass CHP": Techno-economic performance of steam vs gas turbines with bottoming ORC. Energy Procedia.82:825-32.

[7] Kehlhofer RH, Warner J, Nielsen H, Bachmann R. 1999 "Combined cycle gas-steam turbine power plants", Ed. Pennwell, USA 288.

[8] Liu ZJ Wu D, Yu HC, Ma WS, Jin GY. Field measurement and numerical simulation [Publicación periódica]. - China : Elsevier, 2019. - Vol. 100.

[9] SamyA.Khalil A.M.Shaffie A comparative study of total,direct and diffuse solar irradiance by using diffrent models on horizontal and inclined surfaces for Cairo, Egypt [Publicación periódica]. - Cairo,Egypt : [s.n.], 2013.

[10] Yong Zhoua b, Dengjia Wanga,b,∗, Yanfeng Liua,b, Jiaping Liua Diffuse solar radiation models for different climate zones in China: Model [Publicación periódica]. - China : [s.n.], 2019.

[11] Lunche Wanga ∗, Yunbo Lua,1, Ling Zoua,1, Lan Fengb, Jing Weic, Wenmin Qina, Zigeng Niu Prediction of diffuse solar radiation based on multiple variables in China [Publicación periódica]. - China : [s.n.], 2019.

[12] K. Khaitan & M. Raju. Dynamics simulation of air storage-based gas turbine plants. International journal of energy research. (2011) 558-569.

[13] Abdallah Mokhtar.Mb, M. E., Tawfiag Ahmed, eldin, A., & Abdalrahimb, H. Thermodynamics Optimization of GARRI (1) Combined Cycle Power Plant by Using ASPEN HYSYS Simulation. International Journal on Recent and Innovation Trends in Computing and Communication. (2016) 4(1), 69-78.

[14] Marinov N.M., Westbrook C.K. y Pitz W.J. Detailed and Global Chemical Kinetics Model for Hydrogen. (1995). 8 th Int´l Symp. on Transport Properties. (1995) 118-124.

Propiedades fisicoquímicas en materiales mesoporosos Zr-SBA-15 orientados a procesos de hidrodesulfuración

D.A. García-Ramos, R. Silva-Rodrigo°, J.A. Melo-Banda.*
Centro de Investigación en Petroquímica.
Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.
Altamira, México.
* dialgaram@gmail.com, ° rebsilva_2000@yahoo.com.mx

B. Portales-Martínez
Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada.
Instituto Politécnico Nacional
Ciudad de México, México.
ben_portales_mtz@hotmail.com

A. Olivas-Sarabia
Centro de Nanociencias y Nanotecnología.
Universidad Nacional Autónoma de México.
Ensenada, México.
ameliaolivas610@gmail.com

D. Macías-Ferrer
Ingeniería en Energía
Universidad Politécnica de Altamira.
Altamira, México.
david.macias@upalt.edu.mx

***Resumen* — En este estudio se presenta una serie de soportes mesoporosos (ZS) sintetizados por el método sol-gel mediante la inserción de circonio (Zr) vía in situ variando la relación molar Zr/Si de 0.02 a 0.09. Las técnicas de caracterización que se utilizaron fueron: Difracción de Rayos X (XRD), Fisisorción de Nitrógeno (BET), Análisis Termogravimétrico (TGA), Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier de Piridina Adsorbida (FTIR-Pyr), Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).**

La Difracción de Rayos X evidenció que la adición del Zr produce un desplazamiento en orden decreciente conforme se incrementa la relación molar Zr/Si, donde, se detectaron picos de difracción asociados a los planos cristalinos correspondientes al ZrO_2 en fase monoclínica y tetragonal. La adición del circonio genera una interacción con el surfactante P-123 puesto que se presentaron los planos cristalinos asociados con grafito hexagonal nanoestructurado. Las isotermas de adsorción para todos los materiales son del tipo IV y una histéresis tipo H1. La distribución de diámetro fue de carácter monomodal debido al método de síntesis utilizado. No obstante, el aumento en la relación molar Zr/Si es proporcional al incremento del espesor de pared (δ) e inversamente proporcional a la disminución del arreglo hexagonal de la SBA-15, coincidiendo con la morfología de los resultados de SEM y TEM. El soporte Zr-SBA-15 Zr/Si=0.06 (ZS06) mostró relevantes valores de acidez tipo Lewis (806 µmol pyr/g) con respecto al SBA-15 (1 µmol pyr/g) hasta 300°C. Este tipo de acidez de tipo Lewis es importante en la Hidrodesulfuración (HDS) puesto que promueve la ruta de Hidrodesulfuración Directa (DDS) e incrementa la conversión de grandes moléculas orgánicas sulfuradas tales como el 4,6-Dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

Keywords—*In-Situ, Zr/Si, Acidez Lewis.*

I. INTRODUCCIÓN

Las industrias petroleras enfrentan enormes desafíos debido a las regulaciones ambientales, que se están volviendo más estrictas, junto con el aumento en la pureza de los crudos pesados y derivados.

El crudo pesado, es un componente principal del aceite crudo debido a que contiene altas cantidades de azufre (casi del 5.5% en peso) y de nitrógeno (0.4% en peso) en México. En comparación con el crudo ligero convencional, el azufre y nitrógeno se deben eliminar para cumplir con las especificaciones de los procesos de refinación aguas abajo, tales como craqueo catalítico fluidizado (FCC) y otro proceso debido al envenenamiento del catalizador.

El mejoramiento catalítico de un catalizador por hidrotratamiento depende del soporte usado, ya que las propiedades de la superficie varían con los cambios del soporte empleado. Los materiales mesoporosos a diferencia de las zeolitas microporosas han sido útiles para la adsorción y la transformación de grandes moléculas orgánicas, tal es el caso del 4,6-DMDBT. A partir de 1998 se ha estudiado el SBA-15 (S), que es una plantilla de sílice con ordenamiento hexagonal, facilidad de síntesis, mayor tamaño de poro, paredes más gruesas de mesoporos y estabilidad hidrotérmica superior en comparación con los soportes MCM-41 (M41S) según D. Zhao, J. Feng, Q. Hou, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka y G.D. Stucky, [1]. Sin embargo, éste carece de acidez superficial a temperatura de reacción, por lo que según fuentes bibliográficas [2-7] la inserción de diferentes heteroátomos (Zr>Ti>Al) mejora sus propiedades texturales, térmicas y ácidas. Por esta razón es presentado como un material prometedor para ser usado en la impregnación de fases activas NiMoW aplicados a Procesos de Hidrodesulfuración (HDS). Por lo tanto, en el presente trabajo se realizaron

soportes Zr-SBA-15 mediante la inserción del circonio vía in situ empleando relaciones molares Zr/Si desde 0.02 hasta 0.09, variando así la cantidad de circonio adicionada a la matriz de SBA-15, esto con la finalidad de determinar el efecto del circonio en las propiedades fisicoquímicas del SBA-15 y que contribuya con propiedades fuertes en la impregnación de las fases activas NiMoW para ser aplicados a Procesos de HDS.

II. EXPERIMENTAL

A. *Preparación del soporte SBA-15*

La síntesis del SBA-15 (S) fue realizada según D. Zhao, J. Feng, Q. Hou, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka y G.D. Stucky [1], usando las cantidades necesarias de Pluronic P-123 en dilución con agua desionizada y HCl 1.0 M, luego se mantuvo en agitación constante a 600 rpm durante 3 h a 35°C hasta completa disolución del surfactante. A continuación, fue añadida por goteo la cantidad necesaria de TEOS ($SiC_8H_{20}O_4$) como fuente de silicio y se dejó durante 20 h. El sólido obtenido fue llevado a añejamiento hidrotérmico en una autoclave, para favorecer la consolidación de la estructura silícea durante 24 h a 90°C. Posteriormente fue filtrado a vacío y lavado con agua desionizada hasta pH neutro, y secado a 80°C durante 48 h. La calcinación de los materiales consistió de una rampa de calentamiento de 2°C/min, manteniendo la temperatura a 550°C durante 6 h con un caudal de 0.2 L/min de aire extraseco.

B. *Preparación del soporte Zr-SBA-15*

La síntesis del soporte Zr-SBA-15 (ZS) fue preparada de acuerdo con S.Y. Chen, L.Y. Jang and S. Chen [8], empleando la relación molar teórica Zr/Si desde 0.02 hasta 0.09 con las adecuadas cantidades de Tetraetilortosilicato ($C_8H_{20}O_4Si$) y de Solución de Propóxido de Circonio IV ($ZrC_{12}H_{28}O_4$) como fuentes de silicio y circonio, respectivamente. Los materiales sintetizados fueron denominados como ZS02 al ZS09 como se indica en la tabla 1.

Tabla 1. Nomenclatura de los materiales S, ZS06, ZS07 y ZS09.

Clave:	Zr/Si:
S	-
ZS02	0.02
ZS03	0.03
ZS04	0.04
ZS06	0.06
ZS07	0.07
ZS09	0.09

C. *Caracterización*

1) *Difracción de Rayos X (XRD)*

Las propiedades estructurales de los soportes se caracterizaron por medio de la técnica de caracterización de Difracción de Rayos X utilizando un Difractómetro marca Philips modelo X'pert Pro con un tubo de rayos X con ánodo de Cu que emite radiación Cu Kα con una longitud de onda λ (Cu Kα) = 1.5406 Å. Las muestras fueron analizadas a ángulo bajo y amplio operando a 45 kilovoltios (kV) y 30 miliamperios (mA) en el rango angular 2θ en modo barrido. El análisis a ángulo bajo fue efectuado en el rango 0.7°<2θ<5°, con un paso de 0.0064° y un tiempo de conteo por paso de 0.1 segundos (s). Por otro lado, el análisis a ángulo amplio fue procedido en el rango 20°<2θ<70°, con un paso de 0.05° y un tiempo de conteo por paso de 100 s [26, 27].

2) *Fisisorción de Nitrógeno (BET)*

Las propiedades texturales (área de superficie, volumen de poros y diámetro promedio de poros) de los soportes se determinaron mediante fisisorción de N_2 (BET) a -196°C utilizando un equipo de adsorción física de nitrógeno marca Quantachrome modelo Autosorb-iQ. Previo a las mediciones de fisisorción de nitrógeno (N_2), las muestras se desorbieron empleando vacío convencional (10^{-3} Torr) durante 6 h a 300°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min y una relación N_2/He = 0.2.

El área de superficie específica se calculó de acuerdo con la ecuación de Brunauer-Emmet-Teller (BET), mientras que el volumen de poros y los diámetros promedio de los poros se determinaron a partir de la isoterma de desorción utilizando el método BJH (Barret-Joyner-Halenda) [28].

3) *Parámetro de espesor de pared (δ)*

El parámetro de espesor de pared se calculó a partir de la diferencia entre el parámetro de red (matriz hexagonal) y el diámetro de poro [14].

$\delta = a_0 - D_{ps}$ (1)
$a_0 = 2d_{(100)} / \sqrt{3}$ (2)
$d(100) = \lambda / 2\text{sen}\theta$ (3)

Dónde:
a_0= parámetro de celda (arreglo hexagonal, Å).
d(100) = distancia interplanar (de la ecuación de Scherrer).
$d = \lambda/2 \sin(\theta)$.
λ= longitud onda de Rayos X (1.5406 Å).
θ = ángulo de difracción (obtenido de XRD)
δ = espesor de pared (Å).
Dps = diámetro de poro promedio (de los cálculos de BJH, datos de adsorción e isotermas de fisisorción de N_2, Å).

4) *Análisis Termogravimétrico (TGA)*

El análisis fue llevado a cabo en un analizador de la marca TA Instruments modelo SDT Q600 con módulo DSC-TGA. Las muestras fueron analizadas en flujo de aire (10 ml/min) con una rampa de calentamiento de 10°C/min desde temperatura ambiente (30 °C) hasta 600°C [15].

5) *Espesctroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)*

El estudio de los grupos funcionales de los soportes se realizó mediante espectroscopia infrarroja (transmitancia convencional) con un espectrómetro de la marca Perkin-Elmer modelo Spectrum 100.

Para esta técnica, las pastillas se prepararon utilizando la relación (2:100 mg) soporte: KBr bajo una fuerza <5kgf / cm². Todos los espectros se realizaron en el rango de 4000 – 400 cm^{-1}, utilizando 16 escaneos y una resolución de 4 cm^{-1} [11].

6) Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier de Piridina Adsorbida (FTIR-Pyr)

Los tipos de sitios ácidos (Brönsted y/o Lewis) en la superficie de los soportes se determinaron mediante FTIR-Pyr utilizando un espectrómetro marca Nicolet modelo 170 SX con medición de la Transformada de Fourier por medio de la adsorción de piridina. Para el análisis, se usó una pastilla con un peso de entre 0.02 g a 0.03 g y el rango de estudio fue utilizando un rango en el número de onda entre 1700 cm^{-1} a 1400 cm^{-1}, región en la que se encuentran las vibraciones del anillo de piridina.

Los materiales recocidos se prensaron dentro de láminas delgadas auto soportadas y, posteriormente, se colocaron en una celda de vidrio Pyrex con una ventana de fluoruro de calcio (CaF_2) acoplada a una línea de vacío, desgasificando la muestra a 400°C durante 2 h para eliminar la humedad.

La absorción se llevó a cabo en una celda de infrarrojo (IR) a temperatura ambiente. La piridina se desorbió al vacío, desde la temperatura ambiente (T.A.) hasta 50, 100, 200, 300 y 400 °C. Las cantidades de piridina adsorbida se obtuvieron a partir de la absorbancia integrada de las bandas respectivas en el rango espectral de 1400 cm^{-1} a 1700 cm^{-1} en el que se encuentran las vibraciones del anillo piridinio [20].

7) Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología, tamaño de partícula y composición (topografía característica) se obtuvieron mediante un Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL modelo JSM-7600F con detector de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) de Oxford Instruments. El microscopio permite la caracterización superficial de materiales orgánicos e inorgánicos. Para el análisis, una pequeña cantidad de muestra en polvo fue dispersada en etanol anhidro (C_3H_5O) seguido de un tratamiento de ultrasonido por 30 min. A continuación, unas gotas de la solución preparada fueron depositadas sobre una rejilla de cobre recubierta con una película de carbono Lacey con malla de 300 mesh seguido de un proceso de secado a temperatura ambiente. El análisis SEM fue llevado a cabo operando un voltaje de aceleración de 2 kilovoltios (kV) en modo de haz suave (GB-LOW) y 10,000 magnificaciones (10,000x). El tamaño de partícula fue determinado por medio del software Image J.

8) Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)

El análisis EDX fue realizado operando un voltaje de aceleración de 30 kV y alto vacío (10^{-5} Torr) [26].

9) Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Las imágenes de TEM fueron obtenidas a través de un Microscopio Electrónico de Transmisión marca JEOL modelo JEM-2010. El análisis fue realizado empleando un voltaje de aceleración de 200 kV y ultra vacío (10^{-9} Torr) utilizando hasta 200,000 x. La distribución del diámetro de poro (Dp) y diámetro de poro promedio (Dps) fue delimitado por medio del software Image J [27, 29].

III. Resultados y discusión

A. *Caracterización de soportes*

1) Difracción de Rayos X (XRD)

En la Fig. 1 (A) se indican los resultados de XRD, donde se observan tres picos bien definidos asociados a las reflexiones características de la SBA-15. El primer pico (100) señala que se trata de mesoestructuras amorfas con arreglo hexagonal. El segundo pico (110) se asocia al ordenamiento de poros bidimensionales y finalmente, el tercer pico (200) indica la periodicidad del ordenamiento de los poros según D. Zhao, J. Feng, Q. Hou, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka y G.D. Stucky [1,9], además, se percibió un desplazamiento en orden decreciente a la escala 2θ proporcional al incremento de la relación molar teórica Zr/Si como lo indican A. Kumar, S. Singhal, S. Agarwal, R. Prasad y A. Raj [10], esto por efecto de la inserción de circonio.

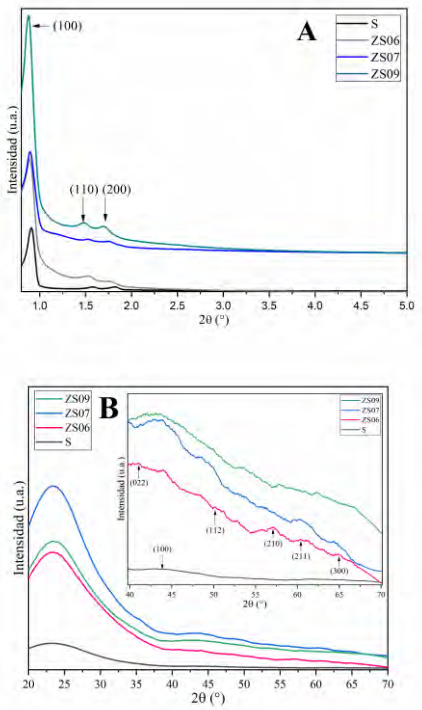


Fig. 1. Difractograma a ángulo bajo 0.7°<2θ<5° y amplio 20°<2θ<70° de los soportes S y ZS06, ZS07 y Z09.

En la Fig. 1 (B) se observan los planos (210) y (300) correspondientes a sílice (SiO_2) mesoporosa amorfa como lo indican F. Faber y T. Fawcett junto con el plano cristalino (100) atribuido a grafito hexagonal nanoestructurado asociado

a trazas del copolímero de tribloque (Pluronic P-123) como lo citaron V. Mohana y T. Somanathan [12]. De igual manera, el difractograma mostró picos de difracción ligados a los planos cristalinos (112), (211) y (022) relacionados con los planos cristalinos de la circonia (ZrO_2) con fase tetragonal y monoclínica, respectivamente como lo demostraron J.M. Hernández, L.A. García, R. García, L.A. Cortez y A. Cueto [11].

2) Fisisorción de Nitrógeno (BET)

Las propiedades texturales indican que las isotermas de adsorción son del tipo IV y con una histéresis tipo H1 (ver Fig. 2A), además que la distribución de diámetro de poro fue de carácter monomodal (ver Fig. 2B) asociado al método de inserción in situ conforme a Ogura y col [13].

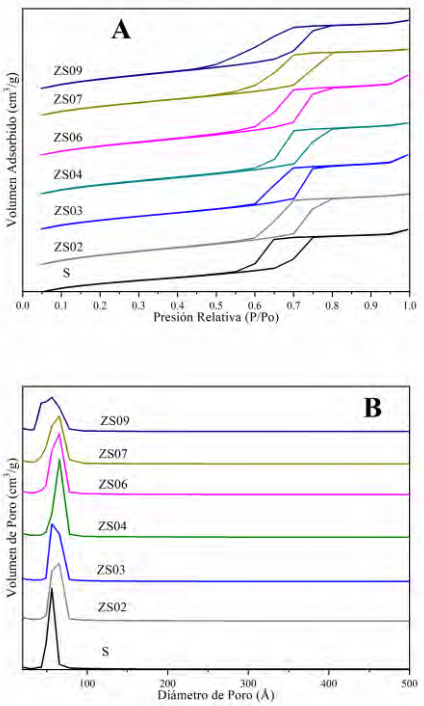


Fig. 2. Isotermas de adsorción - desorción (A) y distribución de tamaño de poro (B) de los soportes S y ZS02 al ZS09.

En la tabla 2 se presentan las propiedades texturales de los soportes S y ZS02 al ZS09, el soporte con área específica (A_s) significativa fue el SBA-15 con 925 m^2/g y en cuanto a los soportes ZS mostraron una pérdida despreciable del 3.9 % al 4.3 % por efecto del método de síntesis y del aumento en la relación molar (Zr/Si) con excepción del soporte ZS02, el cual mostró un incremento no relevante en el área específica del 3.6 %. En cuanto al volumen de poro (V_p) y volumen microporoso (V_{Mi}) de los soportes ZS02, ZS04, ZS06 y ZS07 se observa una disminución en sus valores, también se hace notar que sufre un aumento en los valores del diámetro de poro promedio (D_{ps}) como consecuencia de la inserción de Zr en las paredes de los micro y mesoporos del SBA-15. Así también, en el caso de los soportes ZS03 y ZS09 no sufren cambio alguno en el diámetro de poro promedio (D_{ps}) relativo a que el circonio se encuentra anclado dentro de los microporos como se contempla en la reducción del área microporosa (A_{Mi}).

Tabla 2. Propiedades texturales de los soportes S y ZS06 al ZS09.

Soporte	m^2/g			cm^3/g			Å
	A_s	A_{Me}	A_{Mi}	V_p	V_{Me}	V_{Mi}	D_{ps}
S	925	720	205	1.01	0.91	0.10	56
ZS02	957	831	126	1.10	1.04	0.06	66
ZS03	889	796	93	1.11	1.07	0.04	56
ZS04	837	757	80	1.06	1.02	0.04	66
ZS06	826	787	39	1.14	1.13	0.01	66
ZS07	839	760	79	1.03	0.99	0.04	66
ZS09	885	831	54	1.03	1.01	0.02	56

A_s: Área específica, A_{Me}: Área mesoporosa, A_{Mi}: Área microporosa, V_{Me}: Volumen mesoporoso, V_{Mi}: Volumen microporoso, D_{ps}: Diámetro de poro promedio, Å: Angstrom.

3) Parámetro de espesor de pared (δ)

El parámetro de espesor de pared es un factor relevante dentro de las propiedades texturales que comprueba la discrepancia entre los planos cristalinos de un material debido a la inserción de uno o más heteroátomos, por tanto, este parámetro permite deducir el anclaje de óxidos metálicos depositados en el interior de los mesoporos. U. Ciesla and F. Schüth [14] demostró que la inserción de un heteroátomo como es el caso del Zr dentro de los mesoporos de la matriz de SBA-15 es proporcional al incremento del espesor de pared (δ) e inversamente proporcional a la disminución de las propiedades texturales como se indicó en la tabla 3.

Tabla 3. Parámetro de espesor de pared (δ) de los soportes S y ZS06 al ZS09.

Soporte	2θ, °	$d_{(100)}$, Å	a_o, Å	D_{PS}, Å	δ, Å
S	0.91	97.00	112.01	56	56.01
ZS06	0.89	99.18	114.52	66	48.52
ZS07	0.89	99.18	114.52	66	48.52
ZS09	0.87	101.46	117.16	56	61.16

$d_{(100)}$: Distancia interplanar de la reflexión (100), a_o: Parámetro de celda, D_{PS}: Diámetro de poro promedio, Å: Angstrom.

4) Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la Fig. 3 A se observan los resultados de TGA logrando identificar varias etapas de pérdida de peso (%) producidas por el incremento de temperatura durante el análisis térmico. Todos los materiales presentaron los mismos cambios de pendiente hasta 200 °C. Siendo el primer cambio de pendiente atribuido a la etapa de pérdida de peso (<2.5%) en el intervalo de 30 – 50 °C relacionada con la evacuación de agua superficial de la mesoestructura amorfa [15]. Asimismo, se apreció una segunda etapa de pérdida de peso (<3.5%) correspondiente a la pendiente localizada entre 50 – 120 °C, la cual según está asociada al proceso endotérmico de agua fisisorbida [22]. Los resultados de TGA fueron confirmados por medio de su primera derivada (DTG) observándose picos

simétricos y asimétricos (ver Fig. 3 B). El primer pico asimétrico localizado en el intervalo de 120 – 200 °C se encuentra ligado a la pérdida de agua y solvente (1%) contenida en los mesoporos de la matriz SBA-15 [11], en seguida, se apreció otro pico asimétrico en el intervalo de 200 – 226 °C (<1%) relacionado con el comienzo de la descomposición de la plantilla polimérica (Pluronic P-123). También, se mostró un pico simétrico en orden creciente al peso derivativo (%/°C) para todos los soportes producto de la descomposición de la plantilla polimérica. Los soportes ZS03, ZS06 y ZS09 muestran la mayor combustión de carbono remanente entre 226 – 300 °C (<32%). A continuación, se aprecian las variaciones con respecto a la etapa de pérdida de peso del Pluronic P-123 entre 300 – 500 °C (<15%) aunado al proceso de deshidroxilación (proceso exotérmico) del grupo funcional silanol (Si-OH) en la matriz mesoporosa.

Según M. Kruk y M. Jaroniec [21] el desplazamiento de las etapas de pérdida de peso por debajo de los 327 °C se debe a una interacción más débil entre el grupo funcional carbonilo (C=O) operando bajo atmósfera oxidativa (aire extraseco). Por el contrario, para el resto de las relaciones molares Zr/Si se exhibió una lenta descomposición del Pluronic P-123 hasta la temperatura de 422 °C a causa de que el grupo funcional carbonilo se encuentre suficientemente protonado con la superficie de sílice (SiO_2) [8]. Por último, se observó un pico asimétrico relativo al cambio de pendiente entre 550 – 600 °C lo que indica que posiblemente exista carbono residual (<5%).

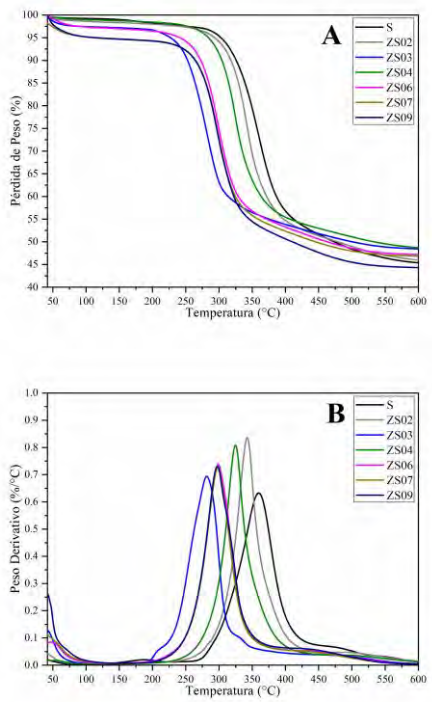


Fig. 3. Termograma TGA (A) y DTG (B) de los soportes S y ZS02 al ZS09.

Finalmente, los resultados de TGA-DTG sugieren que las relaciones molares Zr/Si= 0.03, 0.06 y 0.09 son adecuadas para la reacción de Hidrodesulfuración puesto que suponen una distribución de diámetro de poro de carácter uniforme ya que la combustión del Pluronic P-123 se llevó a cabo por debajo de los 300 °C, lo que permite inferir que contribuya de cierta manera al proceso de difusión de reactantes a productos de grandes moléculas orgánicas sulfuradas, tales como el 4,6-DMDBT.

5) Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Por FTIR fueron mostrados los grupos funcionales para los soportes S y ZS02 al ZS09 después de la etapa de secado (acuoso) y calcinado (oxidado). La Fig. 4 A exhibe el espectro FTIR de los soportes S y ZS02 al ZS09 acuosos, donde se observaron las bandas asimétricas y simétricas características de la SBA-15 ubicadas a 1255 cm^{-1} y 802 cm^{-1} referentes al grupo polisiloxano con enlace Si-CH_3, además de una fuerte banda delimitada a 1082 cm^{-1} asociada al grupo siloxano con enlace Si-O-Si y del siloxano terminal con enlace Si-O situada a 463 cm^{-1} [17]. Por otra parte, la adición del circonio a la matriz mesoporosa dio origen a la disminución de la fuerte banda simétrica relacionada al grupo silanol con enlace Si-OH localizada a 3392 cm^{-1} por efecto del incremento del circonio [18], además, una banda simétrica fue encontrada a 984 cm^{-1} asociada al grupo siloxano terminal con enlace Si-O-M, donde M indica silicio (Si) para el soporte S, sin embargo, la adición del heteroátomo Zr provocó una disminución en la transmitancia a medida que se incrementa la relación molar Zr/Si [18]. Asimismo, se apreció una banda débil a 3742 cm^{-1} correspondiente a humedad presente en las muestras a causa de la temperatura de secado correspondiente al grupo hidroxilo con enlace OH. Por consiguiente, se ilustraron dos bandas débiles simétricas de la plantilla polimérica ubicadas a 2927 cm^{-1} y 2856 cm^{-1} relacionadas al grupo alquilo con enlace C-H, así como dos bandas moderadas a 1630 cm^{-1} y 1466 cm^{-1} vinculadas a los grupos alqueno con enlace C=C y metileno con enlace CH_2, respectivamente. Por último, se encontró evidencia de grupos carbonilo con enlace C=O atribuidos a la fuente de silicio (TEOS) localizados a 1978 cm^{-1} y 1870 cm^{-1} [24]. Por último, se muestran dos bandas débiles asentadas a 2360 cm^{-1} y 2341 cm^{-1} pertenecientes a anhidro carbónico (CO_2) como contaminante del medio ambiente [19].

En la Fig. 4 B se ilustran los espectros FTIR de los soportes S y ZS06 al ZS09 oxidados, los cuáles presentan la conservación de la banda relacionada al grupo silanol con enlace Si-OH localizada a 3392 cm^{-1}, así también dos bandas débiles a 1752 cm^{-1} y 1629 cm^{-1} de los grupos carbonilo y metileno indicando con ello carbono residual por parte de la plantilla polimérica.

Finalmente, indica una banda fuerte localizada a 1057 cm^{-1} asignada al grupo siloxano con enlace Si-O-Si atribuida a la consolidación de la mesoestructura amorfa funcionalizada con circonio producto de la deshidroxilación por efecto de la temperatura de calcinación [17, 18].

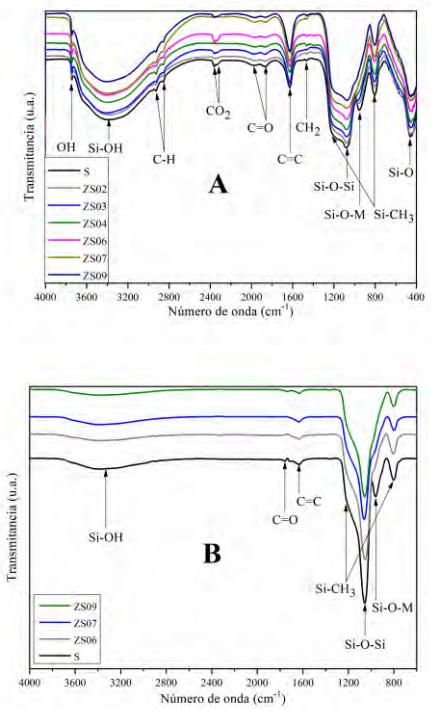


Fig. 4. Espectro FTIR de los soportes S y ZS02 al ZS09 secos (A) y calcinados (B).

6) Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier de Piridina Adsorbida (FTIR-Pyr)

La Fig. 5 exhibe los espectros FTIR-Pyr de los soportes S y ZS06 al ZS09, los cuales indican bandas de absorción fuertes a débiles conforme se incrementa la temperatura de análisis, longrándose apreciar bandas localizadas en torno a 1628 cm^{-1} (1640 – 1620 cm^{-1}) y a 1580 cm^{-1} (1550 – 1500 cm^{-1}) asociadas al estiramiento del enlace O-H de los sitios ácidos tipo Brönsted-Lowry (B). También, se mostraron bandas de absorción variable a escasas situadas en 1483 cm^{-1} (1490 – 1450 cm^{-1}) relacionadas al estiramiento del enlace C-C debido a la combinación de sitios ácidos tipo Brönsted-Lewis (B-L) [25].

Finalmente, se presentaron algunas bandas de absorción fuertes a moderadas ubicadas alrededor de 1444 cm^{-1} (1503 – 1444 cm^{-1}) y 1595 cm^{-1} (1600 – 1580 cm^{-1}) a atribuidas al estiramiento del enlace O-H de los sitios ácidos tipo Lewis (L) [20]. El soporte ZS07 presentó una acidez de tipo Brönsted de 38 µmol pyr/g, asimismo, la relación molar Zr/Si=0.06 fue importante debido a que mostró una moderada acidez de tipo Lewis (806 µmol pyr/g) con respecto al SBA-15 (1 µmol pyr/g) hasta la temperatura de 300 °C, temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción de Hidrodesulfuración convencional (280 – 320 °C), por tal motivo, el soporte ZS06 sería relevante puesto que como lo citaron R. Silva, E.L. Cruz, F.E. Lugo, J. Navarrete, R. García, A. Olivas, J.A. Melo, L.C. Cruz, G. Zamora y A. Castillo [20], la acidez de tipo Lewis promueve la ruta de Hidrodesulfuración Directa (DDS) e incrementa la conversión de grandes moléculas orgánicas sulfuradas tales como el 4,6-Dimetildibenzotiofeno.

7) Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)

Los análisis de EDX a los soportes S y ZS06 al ZS09 dónde se logró comprobar la composición elemental después de la etapa de calcinación. Los resultados se aprecian en la Fig. 6 y se expresan por la relación molar teórica Zr/Si para los materiales S y ZS06 al ZS09 en cinco diferentes zonas de los soportes. Parece claro que la distribución de circonio es homogénea para la relación molar teórica Zr/Si=0.06, por lo tanto, se espera que este material sea apto para la impregnación de fases activas aplicados a Procesos de HDS.

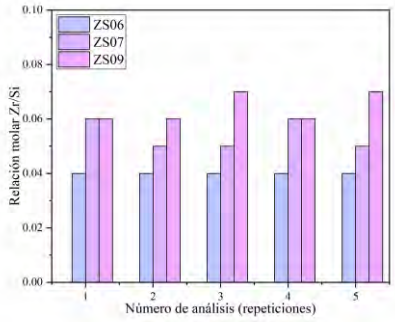


Fig. 6. Análisis EDX de los materiales S y ZS06 al ZS09.

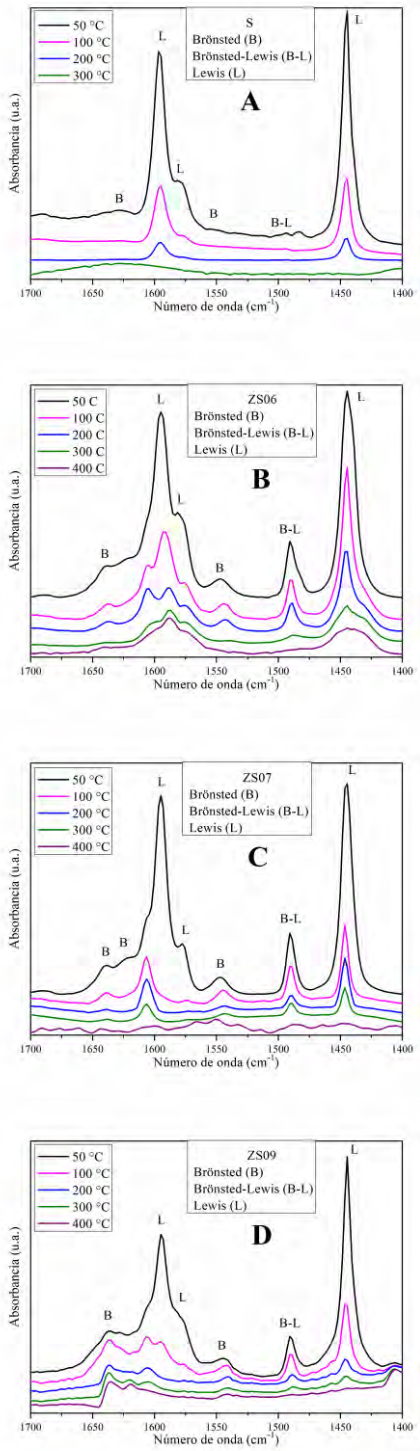


Fig. 5. Espectro FTIR-Pyr de los soportes S (A), ZS06 (B), ZS07 (C) y ZS09 (D).

8) Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La Microscopia Electrónica de Barrido se utilizó para determinar la morfología de los materiales ZS, determinar la distribución de tamaño de partícula, y finalmente, estimar el tamaño de partícula promedio (µm) por medio del software Image J. La morfología y la distribución de tamaño de partícula de los soportes S y ZS06 al ZS09 se muestran en la Fig. 7. El soporte S presentó una morfología similar a cadenas fibrosas alargadas [8], mientras que su distribución varío en el rango de 0.5 – 3.5 µm, teniendo un valor estimado del tamaño de partícula promedio de 1.12 µm. La relación molar Zr/Si= 0.06 provocó una morfología ventricular en consecuencia de la adición de Zr a la matriz de SBA-15 siendo una distribución en el intervalo de 0.5 – 1.5 µm, y un tamaño de partícula promedio de 0.74 µm. Conforme se eleva la relación molar teórica Zr/Si se produce una alteración en la morfología ventricular a globular disminuyendo con ello el tamaño de partícula promedio de 0.72 – 0.67 µm para los soportes ZS07 y ZS09, respectivamente.

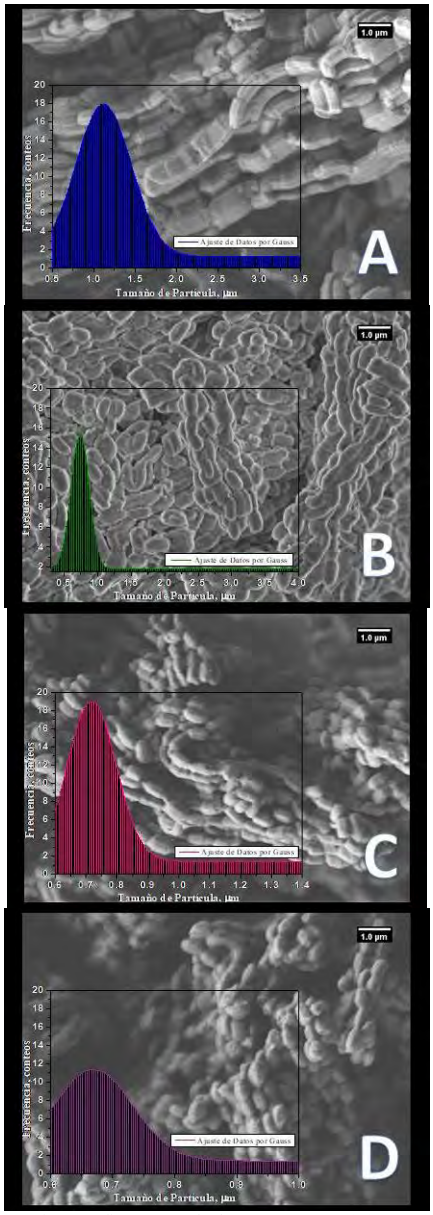


Fig. 7. Micrografias SEM de los soportes S (A), ZS06 (B), ZS07 (C) y ZS09 (D) con una resolución de 1 µm.

9) Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

La Microscopia Electrónica de Transmisión se utilizó para determinar la morfología de los materiales ZS, determinar qué materiales mostraron discrepancia en las reflexiones de los planos (100), (110) y (200) con el incremento de la relación molar Zr/Si, así también, estimar la distribución de diámetro de poro de los soportes S y ZS06 al ZS09, y finalmente, evaluar el diámetro de poro promedio (nm) por medio del software Image J.

Las distribuciones de diámetro de poro de los soportes S y ZS06 al ZS09 se muestran en la Fig. 8. El soporte S presentó la misma distribución de diámetro de poro (Dp) producto de un adecuado método de síntesis, asimismo, exhibió un diámetro de poro promedio (Dps) de 5.6 nm (56 Å) coincidiendo con el valor del método BJH a partir del análisis de Fisisorción de Nitrógeno (BET) (ver Fig. 2 B). Además, se lograron determinar las reflexiones (100), (110) y (200) características del arreglo hexagonal bidimensional correspondientes al análisis XRD como se ilustró en la Fig. 8 (A).

La inserción de circonio mediante el método in situ originó una distribución heterogénea del diámetro de poro entre 6.53 a 6.73 nm a causa del reacomodo del Zr dentro de los mesoporos de la matriz mesoporosa amorfa, por tanto, los soportes ZS06 y ZS07 indicaron un diámetro de poro promedio de 6.6 nm (66 Å), de igual manera, la conservación de la morfología hexagonal (ver Fig. 8 B-D). Sin embargo, el material ZS09 presentó una obstrucción en los canales mesoporosos del SBA-15 dando como resultado un diámetro de poro promedio de 5.5 nm (55 Å) concordando con los resultados presentados en las propiedades texturales.

Finalmente, la Fig. 9 mostró que la morfología de la relación molar Zr/Si=0.09 presentó efectos de sinterización, o bien pérdida de porosidad debido a que exhibió un desplazamiento significativo de las reflexiones (100), (110) y (200) características, así como una parcial ruptura del arreglo hexagonal aunado a la discrepancia de los resultados de XRD, BET y FTIR-Pyr [2, 6, 8, 16].

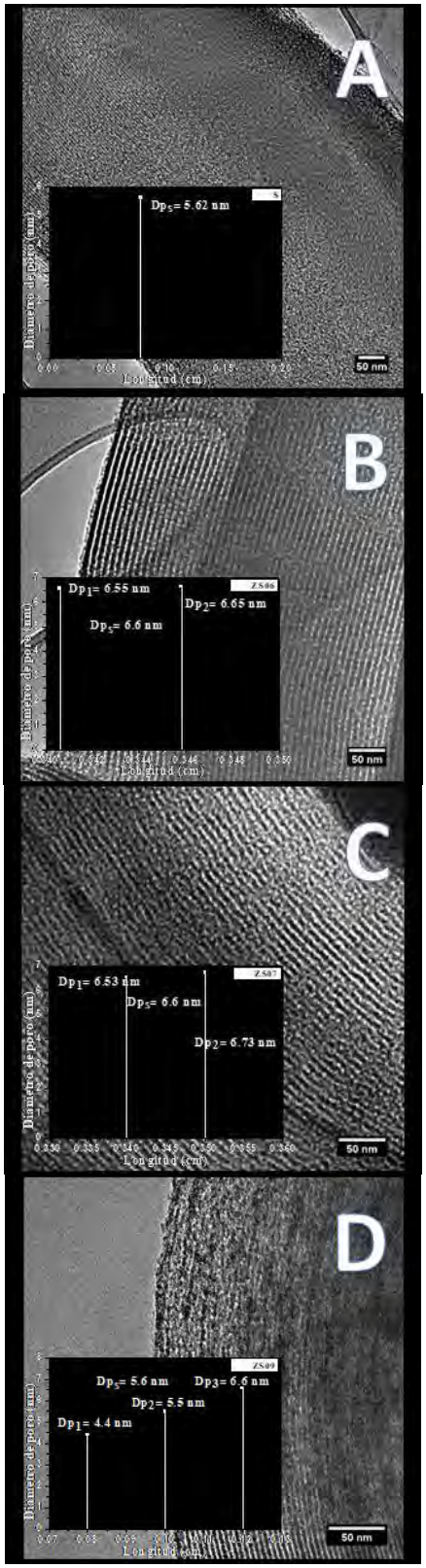


Fig. 8. Distribución de diámetro de poro (Dp, nm) y Diámetro de poro promedio (Dps, nm) de los soportes S (A), ZS06 (B), ZS07 (C) y ZS09 (D).

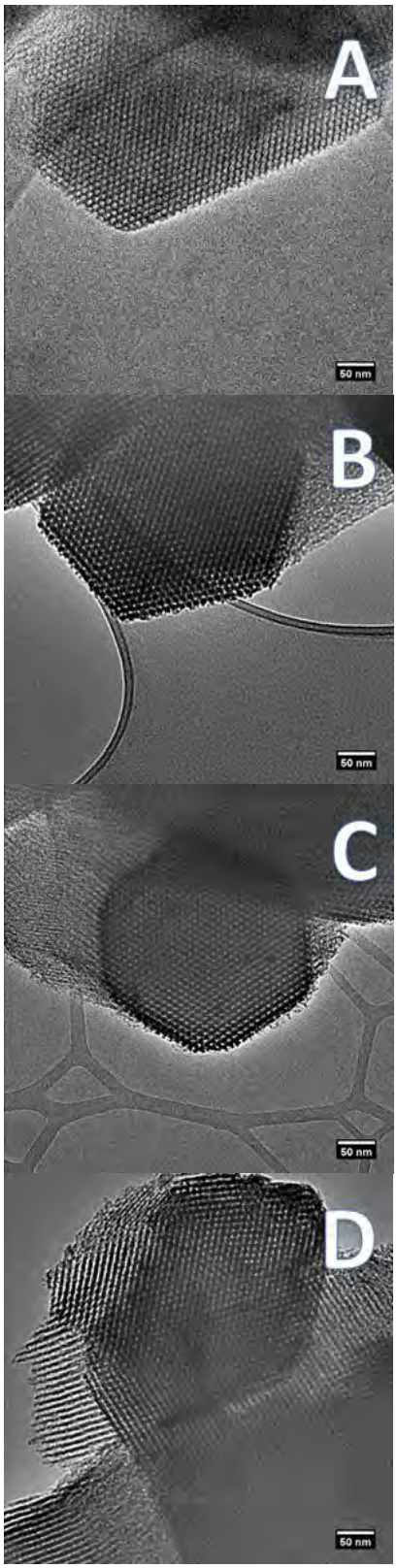


Fig. 9. Micrografías TEM de los soportes S (A), ZS06 (B), ZS07 (C) y ZS09 (D) con una resolución de 50 nm.

IV. CONCLUSIONES

En este trabajo, una serie de soportes ZS fueron sintetizados mediante el método de inserción de circonio vía in situ variando la relación molar teórica Zr/Si de 0.02 a 0.09. El aumento en la relación molar teórica Zr/Si es proporcional al incremento del espesor de pared e inversamente proporcional a la disminución de las propiedades texturales. La inserción de circonio en relación molar Zr/Si=0.06 fue relevante puesto que presentó una acidez significativa de tipo Lewis en consecuencia de la dispersión de circonio dentro de los microporos de la matriz de SBA-15, lo que a su vez contribuye en una distribución de diámetro de poro de carácter monomodal. No obstante, la relación molar Zr/Si=0.09 presentó pérdida de mesoporosidad atribuido al reacomodo heterogéneo del circonio en los mesoporosos de la estructura silícea mesoporosa amorfa y por consecuencia produce una discrepancia en las propiedades texturales y estructurales.

AGRADECIMIENTOS

D.A. García extiende su gratitud a CONACYT por la beca otorgada (592802) y al apoyo financiero del proyecto TecNM 6685.18-P. Los autores agradecen a F. Ruíz del CNyN-UNAM por las mediciones de TEM.

REFERENCIAS

[1]. D. Zhao, J. Feng, Q. Hou, 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," J. Sci., vol. 279, pp. 548-552, January 1998.

[2]. K. Szczodrowski, B. Prélot, S. Lantenois, J.M. Douillard and Z. Zajac, "Effect of heteroatom doping on surface acidity and hydrophilicity of Al, Ti, Zr-doped mesoporous SBA-15," J. Microporous Mesoporous Mater., vol. 124, pp. 84-93, May 2009.

[3]. P. Kaminski and M. Ziolek, "Surface and catalytic properties of Ce-, Zr-, Au-, Cu-modified SBA-15," J. Catal., vol. 312, pp. 249-262, March 2014.

[4]. A. Sabbaghi, F.L.Y. Lam and X. Hu, "Zr-SBA-15 supported Ni catalysts for lean NOx reduction," J. Mol. Catal. A: Chem., vol. 409, pp. 69-78, August 2015.

[5]. S. Garg, K. Soni, T.A. Prabhu, K.S.R. Rao and G.M. Dhar, "Effect of ordered mesoporous Zr SBA-15 support on catalytic functionalities of hydrotreating catalysts 2. Variation of molybdenum and promoter loadings," J. Catal. Today, vol. 261, pp. 128-136, March 2016.

[6]. Y. Wei, Y. Li, Y. Tan, Z. Wu, L. Pan and Y. Liu, "Short-channeled mesoporous Zr–Al-SBA-15 as a highly efficient catalyst for hydroxyalkylation of phenol with formaldehyde to bisphenol F," J. Chem. Eng., vol. 298, pp. 271-280, April 2016.

[7]. S.M.L. Santos, J.A. Cecilia, E. Vilarrasa, C. García, I.J. Silva, E. Rodríguez and D.C.S. Azevedo, "Adsorption of biomolecules in porous silicas modified with zirconium. Effect of the textural properties and acidity," J. Microporous Mesoporous Mater., vol. 260, pp. 146-154, April 2018.

[8]. S.Y. Chen, L.Y. Jang and S. Chen, "Synthesis of Zr-Incorporated SBA-15 Mesoporous Materials in a Self-generated Acidic Environment," J. Chem. Mater., vol. 16, pp. 4174-4180, September 2004.

[9]. F. Faber and T. Fawcett, "The Powder Diffraction File: present and future," Acta Cryst. B, vol. 58, pp. 325-332, February 2002.

[10]. A. Kumar, S. Singhal, S. Agarwal, R. Prasad and A. Raj, "Hydrothermal Synthesis of Mesoporous sulphated Zirconia," J. Chem. Tech. Res., vol. 10, pp. 350-358, April 2017.

[11]. J.M. Hernández, L.A. García, R. García, L.A. Cortez and A. Cueto, "Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de un ZrO_2 con fase monoclínica," J. Surf. Vac., vol. 22, pp. 1-9, June 2009.

[12]. V. Mohana and T. Somanathan, "Efficient strategy to Cu/Si catalyst into vertically aligned carbon nanotubes with bamboo shape by CVD technique," Bull. Mater. Sci., vol. 39, pp. 1079-1084, February 2016.

[13]. M. Ogura, R. Guillet, D. Brouri, S. Casale, J. Blanchard, K.A. Cychosz, M. Thommes and C. Thomas, "Insights into the accessibility of Zr in Zr/SBA-15 mesoporous silica supports with increasing Zr loadings," J. Microporous Mesoporous Mater., vol. 225, pp. 440-449, January 2016.

[14]. U. Ciesla and F. Schüth, "Ordered mesoporous materials," J. Micropor. Mater., vol. 27, pp. 131-149, February 1999.

[15]. K. Cruz, R. García, C.E. Ramos, F. Paraguay and R. Silva, "Zirconium and phosphorous modified SBA-15: texture, enhanced acidity and methanol dehydration activity," J. Reac. Kinet. Mech. Catal., vol. 120, pp. 371-384, February 2017.

[16]. J.A. Melero, L.F. Bautista, J. Iglesias, G. Morales and R. Sánchez, "Zr-SBA-15 acid catalyst: Optimization of the synthesis and reaction conditions for biodiesel production from low-grade oils and fats," J. Catal. Today, vol. 195, pp. 44-53, June 2012.

[17]. P.J. Launer and B. Arkles, Infrared Analysis of Organosilicon Compounds: Spectra-Structure Correlations, Silicon Compounds: Silanes & Silicones B. Arkles and G.L. Larson, Ed. Gelest Inc., 3rd ed., Morrisville, 2013, pp. 175-178.

[18]. I. Kaus, P.I. Dahl, J. Mastin, T. Grande and M.A. Einarsrud, "Synthesis and Characterization of Nanocrystalline YSZ Powder by Smoldering Combustion Synthesis," J. Nanomater., vol. 2006, pp. 1-7, May 2006.

[19]. V. Bolis, G. Magnacca, G. Cerrato and C. Morterra, "Microcalorimetric and IR-spectroscopic study of the room temperature adsorption of CO_2 on pure and sulphated t-ZrO_2," J. Thermochim. Acta., vol. 379, pp. 147-161, November 2001.

[20]. R. Silva, E.L. Cruz, F.E. Lugo, J. Navarrete, R. García, A. Olivas, J.A. Melo, L.C. Cruz, G. Zamora and A. Castillo, "Studies of sulphated mixed oxides (ZrO_2–SO_4–La_2O_3) in the isomerization of n-hexane," J. Catal. Today., vol. 250, pp. 197-208, July 2015.

[21]. M. Kruk and M. Jaroniec, "Characterization of the Porous Structure of SBA-15", J. Chem. Mater., vol. 12, pp. 1961-1968, May 2000.

[22]. D. Pérez, I. Del Hierro, M. Fajardo and I. Sierra, "Mesoporous silica functionalized with 2-mercaptopyridine: Synthesis, characterization and employment for Hg (II) adsorption," J. Microporous Mesoporous Mater., vol. 89, pp. 58-68, February 2006.

[23]. X.S. Zhao, G.Q. Lu, A.K. Whittaker, G.J. Millar and H.Y. Zhu, "Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using ^{29}Si CP / MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA", J. Phys. Chem. B., vol. 101, pp. 6525-6531, August 1997.

[24]. G. Socrates, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, 3rd ed., vol. 68, Baffins Lane, Ed. John Wiley & Sons, Chichester,2001, pp. 95-246.

[25]. C. Liang, M.C. Wei, HH. Tseng and E.C. Shu, "Synthesis and characterization of the acidic properties and pore texture of Al-SBA-15 supports for the canola oil transesterification," Chem. Eng. J., vol. 223, pp. 785-794, March 2013.

[26]. M. Lam, J.A. Melo, D. Macías, B. Portales, J.M. Domínguez and R. Silva, U. Páramo, J.M. Mata, "Transition metal nanocatalysts by modified inverse microemulsion for the heavy crude oil upgrading at reservoir," J. Catal. Today, in press.

[27]. M.A. Armenta, R. Valdez, J.M. Quintana, R. Silva, L. Cota and A. Olivas, "Highly selective CuO/γ–Al_2O_3 catalyst promoted with hematite for efficient methanol dehydration to dimethyl ether", Int. J. Hydrogen Energy, vol. 43, pp. 6551-6560, March 2018.

[28]. M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodríguez, J. Rouquerol and K.S.W. Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," J. Pure Appl. Chem., vol. 87, pp. 9-10, April 2015.

[29]. M.A. Armenta, R. Silva and A. Olivas, "Diisopropyl ether production via 2-propanol dehydration using supported iron oxides catalysts," J. Fuel, vol. 236, pp. 934-941, January 2019.

Obtención de biodiésel a partir de piñón (Jatropha curcas) como alternativa viable y ecológica de biocombustible en la Huasteca Hidalguense

Marco Antonio Arriaga Alvarado, Jorge Alberto Mendoza Pérez
Departamento de Ingeniería en Sistemas Ambientales
Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas Unidad Zacatenco
Ciudad de México, 07738, México
joha_dha@live.com; jorgemendozaperez@yahoo.com

Cutberto Arriaga Alvarado
Empresario
Huitzotlaco, Atlapexco, Hidalgo,43066,Mexico.
cut_esiqie@hotmail.com

***Resumen*— La necesidad de contrarrestar la desertificación de bosques secos y suelos agrícolas en proceso de erosión constituye un espacio propicio para llevar a cabo programas de reforestación a través del cultivo de especies nativas, adaptadas al ambiente de estos suelos. La alternativa para contrarrestar los problemas de desertificación y fuentes para biodiesel es el cultivo de Jatropha Curcas especie que se adapta al ambiente y de la cual se tiene bien establecido el proceso de elaboración de biodiesel a partir de la semilla. Es necesario indicar que el biodiesel obtenido a partir del aceite de la semilla de piñón tiene propiedades similares a las del diésel convencional y se ha demostrado que opera en motores de compresión de ignición tal como el combustible fósil, de esta forma no requiere modificaciones esenciales, por consiguiente, no implica gastos en adecuaciones de tecnología para los consumidores. Las condiciones climáticas, de suelo que persisten en la zona considerada como huasteca hidalguense son las más óptimas para la siembra del piñón, obteniendo así una semilla con la cantidad ideal para la producción de biodiesel. La inestabilidad e incompatibilidad política entre países productores y consumidores de combustibles fósiles trae consigo entre otras cosas, fluctuaciones de los precios internacionales de los energéticos y elevadas emisiones de gases de efecto invernadero, de ahí surge la necesidad de diversificar la matriz energética en este caso la obtención de biocombustibles, esto trae consigo la disminución de emisiones de gases de efecto invernadero, precio bajos a comparación de los combustibles fósiles, generación de trabajo, implementación de biocombustibles para remplazar paulatinamente los combustible fósiles lo que lleva a que se clasifique como combustible de primera generación.**

Palabras clave: Biocombustible; Matriz energetica; Condiciones climaticas; Cantidad idea; Com+bustibles de primera generacion .

INTRODUCCIÓN

"El petróleo en términos de energía representa la mayor contribución en el suministro de energía mundial con un 40%. Sin embargo, la conjunción de una serie de factores tales como: el incremento del precio del barril de petróleo, su demanda por países industrializados, el descenso en la producción global de crudo, las regulaciones energéticas sobre el uso obligatorio de biocarburantes y la necesidad de controlar las emisiones de gases de efecto invernadero han contribuido a la búsqueda de nuevas fuentes de energías alternativas, sustentables y de naturaleza renovable [1]".

Los biocombustibles como sustituto de combustibles fósiles han recibido gran atención en años recientes por el potencial que tienen para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) y otros gases contaminantes. Un biocombustible es el etanol producido de caña de azúcar, maíz u otros cultivos. Otro biocombustible con mucho potencial es el biodiesel obtenido a partir de aceites vegetales y grasas animales. La producción de estos biocombustibles promueve el desarrollo de una agroindustria cooperativa, flexible y dinámica, capaz de disminuir la dependencia de los combustibles fósiles. Este proceso incluye el uso de diversas materias primas que ayudan a estimular la economía regional y todo el proceso estimula el desarrollo de nueva tecnología.

"El biodiesel presenta beneficios al ambiente respecto de los combustibles convencionales. En general, las emisiones del diesel son reducidas al usar biodiesel o mezclas de éste con el diesel de petróleo. También puede generar un menor impacto en ambientes marinos, en el caso de derrames accidentales, dado que no contiene compuestos aromáticos tóxicos solubles en agua; adicionalmente, la tasa de degradación del biodiesel es cuatro veces mayor que la del diesel. Por último el biodiesel no contiene compuestos aromáticos carcinogénicos (benceno, tolueno, xileno), lo que significa un menor impacto sobre la salud de la población y el ambiente a causa de los gases de escape provenientes de su combustión" [1],[2] .

"Una forma de reducir los costos de producción del biodiesel es emplear materia prima menos costosa, tales

como aceites no comestibles, grasas animales, aceites usados y subproductos de la refinación de aceites vegetales, ya que esta materia prima representa el 75% del costo de producción del biodiesel [3],[4]".

"Los aceites vegetales no comestibles producidos principalmente por los árboles y arbustos con semillas pueden proporcionar una alternativa económica; actualmente se ha prestado atención a la planta de Jatropha curcas L un arbusto que proporciona aceite con alto contenido de ácidos grasos que puede ser convertido mediante el proceso de transesterificación en Biodiesel cumpliendo los estándares de calidad Europeos y Americanos exigidos para los combustibles de origen biológico [5]".

OBJETIVO

Analizar la obtención de biodiesel a partir de piñón (Jatropha curcas) como alternativa viable y ecológica, aprovechando las condiciones climáticas para la implementación del método de siembra adecuado y mediante la caracterización de dicha especie.

MATERIALES Y METODOS

Materiales:

- Semillas de Jatropha Curcas obtenido de las zonas de experimentación ubicadas en la huasteca hidalguense con las claves JC-CBTa Y JC-Los Naranjos.
- Aceite de Jatropha Curcas
- Reactivos: Los reactivos utilizados para llevar acabo la reacción de transesterificacion son brindados por la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas (CDMX).

Métodos:

- Selección de estacas de piñon (Jatropha curcas).
- Siembre en las parcelas experimentales propuestas ubicadas con las claves JC-CBTa Y JC-Los Naranjos.
- Conteo de plantas emergentes.
- Cosecha de semillas de áreas experimentales.
- Extracción de aceite mediante un extractor Soxhlet.
- Producción de biodiesel. El aceite vegetal se mezcla con el alcohol y el catalizador y se somete a calentamiento a una temperatura de 50 – 60°c durante 2 horas. Después de completarse la reacción, el biodiesel se separa de la glicerina y del alcohol que no reaccionó.
- Caracterización de aceite de Jatropha curcas.La caracterización de los ácidos grasos que se encuentran en el aceite de jatropha curcas es cuantificado según la nmx-f-101-scfi-2012. alimentos – aceites y grasas vegetales o animales – determinación de ácidos grasos libres - método de prueba.
- Determinación de las siguientes propiedades fisicoquímicas del aceite de ambas parcelas experimentales:
  - Índice de refracción. Se llevó a cabo mediante un refractómetro de mesa.
  - Índice de acidez
  - Punto cronoscopio.se realizo en un crioscopo manual de una muestra.
- Análisis de imagines de la semilla de piñón (Jatropha curcas) por microscopia confocal para visualizar la estructura de ella y las vacuolas de aceite.se realizaron cortes a las semillas de forma longitudinal y transversal de 16 micras de espesor mediante un criostato modelo EICA CM 1850. Se llevó a cabo una preparación de muestra con sudan 4 durante 2 minutos, se enjuago con agua destilada posteriormente con alcohol al 70% y finalmente se aplicó azul de metileno al 0.05% durante 1 minuto y se enjuago con agua destilada.
- Análisis de imagines de la semilla de piñón (Jatropha curcas) después de haber extraído el aceite por el extractor soxhlet por método de Microscopia de Barrido de Doble Haz .

RESULTADOS Y DISCUSION

Mediante la propagación vegetativa del piñón nos lleva a considerarlo como una alternativa para la multiplicación de materiales seleccionados que presenten alta productividad de semillas y de aceite, siendo la forma más eficiente para garantizar el éxito del cultivo. "La principal ventaja de producción de plántulas vía estacas es reproducir plantas genéticamente iguales a las plantas madres" [6].

TABLA 1.- REDIMIENTO DE GRAMOS POR PLANTA Y Kg POR HECTARIA DE LAS PARCELAS EXPERIMENTALES.

Parcela	Rendimiento de g/ planta	Rendimiento de Kg/Ha
JC- Los Naranjos	298,35	1334,5
JC- CBTa	289.48	1272.2

Se observa que se la diferencia no es tan amplia entre el rendimiento de las dos parcelas experimentales esto debido a que las dos zonas se encuentran dentro de la región huasteca hidalguense en la que, se ve favorecida por su clima, topografía, temperatura e hidrología para el crecimiento, desarrollo de dicha especie en toda esta región viéndose reflejado en el rendimiento obtenido.

TABLA 2.- REDIMIENTO ESTIMADO DE SEMILLA Y ACEITE DEL PIÑON (Jatropha curcas) EN LAS PARCELAS EXPERIMENTALES.

Parcela	Peso de semilla (kg)	Contenido de aceite (%)	Producción de aceite (L/Ha)
JC-Los Naranjos	0.68	57.42	592.60
JC- CBTa	0.71	56.39	576.55

Mediante el extractor Soxhlet se pudo obtener el estimado de producción de aceite en litros por hectárea obteniéndose así un rendimiento mayor al de método de siembra por semillas [7].
En la elaboración de biodiesel.
El biodiesel de *Jatropha curcas* tiene propiedades muy similares a las del diésel, y por lo tanto puede ser utilizado en cualquier motor diésel sin adaptaciones.
El biodiesel limpio, bien producido y refinado es al menos tan buen combustible de motor como el diésel. Incluso, da una mejor ignición y combustión, y emite menos componentes nocivos como el humo y azufre. Además, su viscosidad es mejor que la del biodiesel obtenido de otras especies, como es el caso del biodiesel de higuerilla, que tiene una viscosidad mayor.
La producción de biodiesel está estrechamente relacionada con la calidad de la semilla, el contenido de aceite (%) y esto puede varias en su producción; en este caso para el aceite extraído de la muestra de la parcela JC- Los Naranjos se obtuvo 0.58 litros/ kg y de la parcela JC-CBTa 0.53 litros/kg correspondientemente.

TABLA 3.- PORCENTAJE DE ACIDOS GRASOS LIBRES MEDIANTE LA NMX-F-101-SCFI-2012 DE LAS PARCELAS EXPERIMENTALES.

Parcela	Acidos grasos libres como Oleico(%)	Acidos grasos libres como Laurico(%)	Acidos grasos libres como Palmítico(%)
JC-Los Naranjos	44.25	0.02	6.92
JC-CBTa	43.16	0.01	5.49

Estudios realizados mostraron que existe variación en la composición de ácidos grasos de semillas de J. curcas de diferentes regiones y esto se atribuye principalmente a la selección de ecotipos, la variabilidad genética de las plantas y las poblaciones de origen silvestre [8].

TABLA 4.- características fisicoquímicas del aceite de Jatropha Curcas.

parametro	JC-Los Naranjos	JC-CBTa
Índice de acidez(mg KOH/g)	0.78	0.70
Índice de refraccion(40°C)	1.4656	1.4118
Punto croscopico(osmol/Kg)	3.902	3.126

El índice de refracción está relacionado con el grado de saturación del aceite e indica la presencia de ácidos grasos insaturados de cadena larga. observaron un índice de refracción de 1,46 en muestras de aceite de J. curcas de diferentes regiones del noroeste de la India [8]. Estos resultados son equivalentes a los encontrados en el aceite de J. curcas en las dos parcelas experimentales que se encuentran dentro de la región huasteca hidalguense.

El índice de acidez fue de 0,78 y 0,70 mg KOH/g (TABLA 4). No se observó diferencias significativas en las dos parcelas experimentales. Los ácidos grasos libres que producen el índice de acidez son una de las propiedades más importantes de la calidad del aceite. Un alto contenido de ácidos grasos libres causa problemas en los procesos de transesterificación debido a que en aceites con acidez mayor al 4% requieren de una esterificación ácida para disminuir el porcentaje de ácidos grasos libres, seguida de una transesterificación alcalina, mientras que valores menores al 1% se consideran como óptimos y se realiza directamente la transesterificación [10].

FIGURA 1.- vacuolas de aceite pertenecientes a la semilla de JC-CBTa corte transversal.

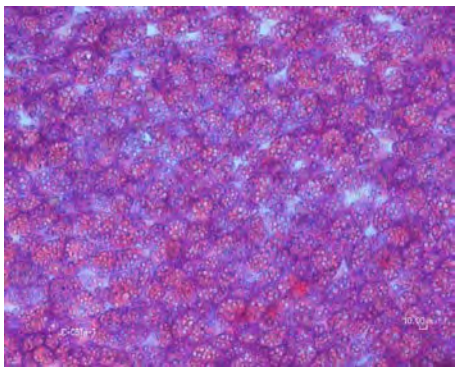
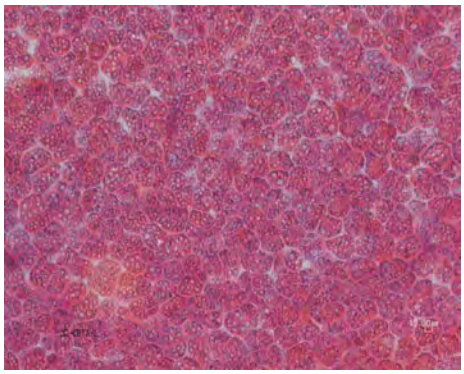


FIGURA 2.- vacuolas de aceite pertenecientes a la semilla de JC-Los Naranjos corte transversal.



Es de suma importancia obtener dichas imágenes representadas (FIGURA 1Y 2) ya que nos da un indicio del porcentaje de aceite que podemos encontrar en las semillas de Jatropha Curcas de las dos parcelas experimentales.

FIGURA 3.- Vacuolas de aceite pertenecientes a la semillas de JC- Los Naranjos después de utilizar el extractor Soxhlet.

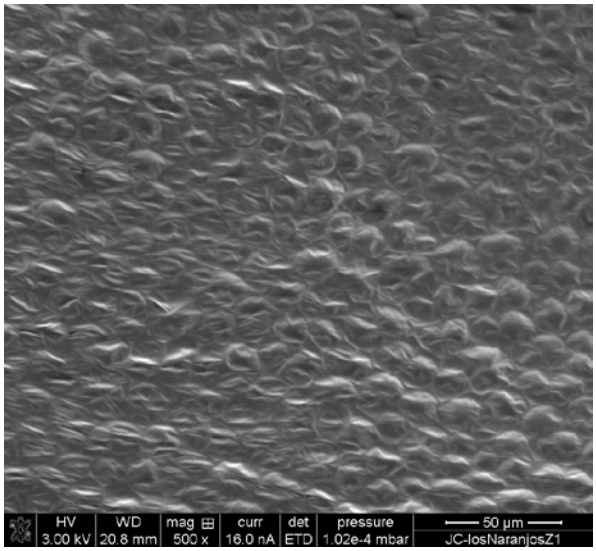
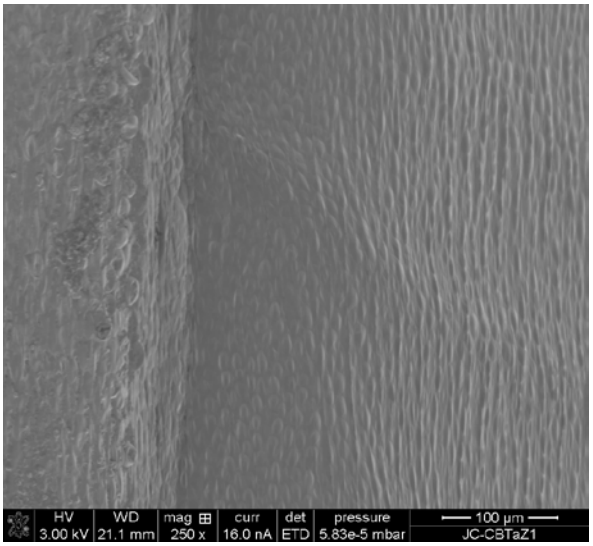


FIGURA 4.- Vacuolas de aceite pertenecientes a la semilla de JC- CBTa después de utilizar el extractor Soxhlet.



Como se observa en las FIGURAS 3 y 4 las vacuolas están vacías después de haber extraído el aceite mediante el extractor Soxhlet, siendo este método uno de los mejores para poder extraer aceites vegetales.

CONCLUSIONES

A partir de la caracterización del aceite de Jatropha Curcas L. se determinó que los ácidos grasos y las propiedades fisicoquímicas están dentro de los rangos teóricos expuestos, permitiendo así determinar que este es un aceite que tiene buenas condiciones para realizar la reacción de transesterificación por lo tanto permite obtener biodiesel de muy buena calidad.

El contenido de aceite y las propiedades fisicoquímicas son equivalentes a los reportados en el sur de México, por tal motivo el aceite de J. curcas de las parcelas estudiados procedentes de la región huasteca hidalguense son una alternativa para emplearse en la elaboración de biodiesel. Por otro lado, uno de los factores más importantes para el éxito de un cultivo de J. curcas es la selección de plantas elite. El estudio sobre los parámetros genéticos y las características fisicoquímicas de las semillas serán un aporte fundamental para la selección de genotipos apropiados con fines de cultivo y aprovechamiento industrial.

REFERENCIAS

[1] G. PÉREZ. Análisis multiparamétrico sobre la producción de “biodiesel” usando lipasas inmovilizadas como catalizador. AAIQ Asociación Argentina de Ingenieros Químicos. XXII IACChE (CIIQ) 2006 / V CAIQ

[2] K.G. Harding. Et al.A life-cycle comparison between inorganic and biological catalysis for the production of biodiesel. En: Journal of cleaner production [En lineal].South Africa.Vol 1, No.1, (2007); p.1. Disponible en internet: <www.sciencedirect.com> [consulta: 12 junio. 2019].

[3] BERCHMANS, Hanny Johanes y HIRATA, Shizuko. Biodiesel production from crude Jatropha curcas L. seed oil with a high content of free fatty acids. En: Bioresource Technology [En línea] Hiroshima. Vol. 1, No. 1, (2007); p.1 Disponible en internet: <www.sciencedirect.com> [consulta: 1 Oct. 2008].

[4] ROYON, D. et al. Síntesis Enzimática de Biodiesel Usando Terbutanol como Solvente.

[5] SARIN RAKESH, Sharma; MEETA S, Sinharay y R.K, Malhotra .Jatropha–Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia. En: Fuel [En línea] India. Vol. 1, No. 1, (2006); p. 1 Disponible en internet: <www.sciencedirect.com> [consulta: 17 Jul. 2008].

[6] Gondim, T. C., Días, L. A., Días, D. C., Laviola, B. G., Oliveira, G. L., Freitas, R. G., ... Martins, A. O. (2009). Desarrollo de plantulas de piñón manso propagadas por bajo dos métodos de siembra por semillas y por estacas de tamaño reducido. Minas Gerais-Brasil: FAPEMIF.

[7] García F.A, García P. E., Pérez V. A. y Ruiz R.O. Oil content Jatropha Curcas L. non- toxic acceses in Veracruz, México. Revista mexicana de ciencia agrícola. Vol.8 Num.3.P.635-648.

[8] Nidia Araiza Lizarde , Lilia Alcaraz-Meléndez , Miguel Ángel Angulo Escalante , Teodoro Reynoso-Granados 2 , Pedro Cruz-Hernández , Magdalena Ortega-Nieblas . Physicochemical properties of oil seeds of Jatropha curcas from wild populations, in Mexico. Propiedades fisicoquímicas del aceite de semillas de Jatropha curcas de poblaciones silvestres Tomo 47 • N° 1 • 2015 Rev. FCA UNCUYO. 2015. 47(1): 127-137. ISSN impreso 0370-4661. ISSN (en línea) 1853-8665.

[9] Purabi, M.; Banu, V.; Vaibha, V.; Lingaraj, S. 2012. Physicochemical characteristics of Jatropha curcas L. of north east India for exploration of biodiesel. Biomass and Bioenergy. 46: 546-554.

[10] . Canakci, M. 2007. The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstock's. Bioresource Technology Journal. 98: 183-190.

[11] Ing. Nelly Mejía / Ing. Heriberto Mendoza / Ing. Julio López / Ing. Luis Cedeño / Ing. Wilmer Ponce. Initial yield of piñón (Jatropha curcas L.) lines under two methods of sowing. Revista Nº 15, diciembre 2015, pp. 46 - 56 ISSN: 1390-6895.

Evaluación de las emisiones producidas por un motor de combustión interna empleando una mezcla de etanol-gasolina como combustible

Margarita Mercedes Gonzalez Brambila
Zuleica Tamara Álvarez Lupercio
José A. Colín Luna
Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad Azcapotzalco
Ciudad de México, México
margarita.gonzlezbrambila@gmail.com
tamara.lupercio@yahoo.com

Mario Antonio Rocha Pérez
Manuel Uriel Salinas Martínez
Julio César García Martínez
Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad Azcapotzalco
Ciudad de México, México
akela_g95@hotmail.com
manuelsalinas_12@yahoo.com.mx

Resumen: En el presente estudio se realizó una evaluación de las emisiones de hidrocarburos (HC), monóxido de carbono (CO) y óxidos de nitrógeno (NOx) producidas por un motor de combustión interna al usar como combustible mezclas de gasolina con un 5, 10, 15, 20 y 30 por ciento de etanol.

Los resultados obtenidos experimentalmente se analizaron estadísticamente y se compararon con la combustión de gasolina pura en el mismo motor. A partir de los resultados obtenidos se determinó la mezcla óptima que puede ser utilizada en motores de combustión interna sin realizar modificaciones al motor y obteniendo un funcionamiento adecuado del mismo.

Palabras Clave: biocombustibles, etanol, gasolina, motor de combustión interna, emisiones de gases de efecto invernadero.

I. Introducción

El empleo de biocombustibles como fuente de energía alternativa busca como objetivos principales la disminución de costos, el aumento de eficiencia en la combustión y principalmente la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero relacionados con el cambio climático.

En 2011, la producción mundial de biocombustibles ascendió a 107 mil millones de litros, que equivale únicamente al 3% del consumo mundial de combustibles en el sector del transporte. Los biocombustibles contribuyen en muy pequeña escala, pero de manera creciente, al mercado de combustibles en algunos países como es el caso de México, y, en otros casos, tienen una contribución muy importante, como en Brasil, donde el etanol derivado de la caña de azúcar sustituye en un 50% a la gasolina como combustible para el transporte [1].

En la Figura 1 se muestra la contribución de los diferentes tipos de combustibles a la generación de energía, de acuerdo con los informes de la Agencia Internacional de Energía (IEA) y como se observa a nivel mundial, los biocombustibles apenas aportan una cantidad mínima de ésta [7].

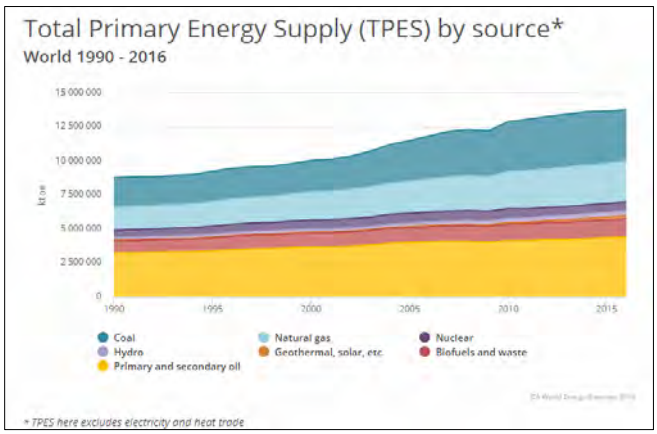


Figura 1. Contribución a nivel mundial de las diferentes fuentes de energía de 1990 a 2016, a nivel mundial [7].

Por otra parte, en México la contribución de los biocombustibles ha ido disminuyendo a partir del año 2010, como se observa en la Figura 2. Además debe considerarse que dentro de la contribución de los biocombustibles se incluye la combustión directa de la basura y los desperdicios.

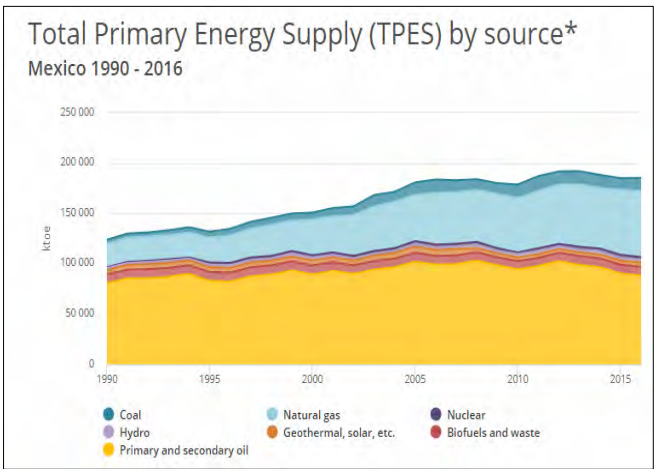


Figura 2. Contribución en México de las diferentes fuentes de energía de 1990 a 2016, a nivel mundial [7].

Los biocombustibles incluyen al etanol (extraído principalmente del maíz y caña de azúcar), al biodiésel (producido a partir de aceites vegetales) y al biogás (obtenido a partir de residuos sólidos). El etanol es un compuesto biodegradable y de fácil evaporación [2]. Este alcohol anhidro puede ser usado en motores que son diseñados para trabajar con etanol o ser mezclado con algún tipo de gasolina como es el caso de motores de combustión interna convencionales, en los cuales se recomiendan utilizar un porcentaje de hasta un 20% de etanol, para evitar modificaciones al motor [3].

El sector productivo que consume más energía a nivel mundial es el de transporte, ver Figura 3, y por tanto su contribución a la emisión de gases de efecto invernadero es también muy importante. Es por ello que resulta indispensable disminuir la generación de estos gases en los vehículos automotores y una buena opción es el uso de combustibles alternativos.

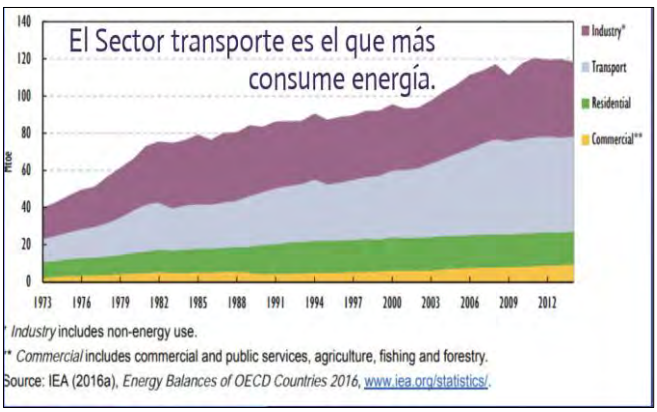


Figura 3. Contribución en México de las diferentes fuentes de energía de 1990 a 2016, a nivel mundial [8].

Países como Brasil, Canadá, Colombia, Argentina, India, Irlanda y Suecia, entre otros, utilizan una mezcla de gasolina-etanol, con entre 10 y 25 % de este último, de manera obligatoria; a esta mezcla se le conoce como gasohol. En algunos otros países como Australia, Nueva Zelanda, Alemania, Austria, Dinamarca y Finlandia, se utiliza de manera opcional.

La utilización de mezclas con porcentajes mayores al 25 % de etanol, requieren que los motores, sistemas de inyección y otros sistemas de los vehículos se adapten a condiciones de mayor corrosión.

Algunas de las ventajas reportadas en la literatura respecto al uso del gasohol son que aumenta el octanaje del combustible, que no son necesarias las modificaciones al motor, que se aumenta la potencia y el torque del mismo, que el consumo de combustible no se modifica y que se disminuyen las emisiones de monóxido de carbono y de hidrocarburos. Algunas de las desventajas de usarlo son que aumentan ligeramente las pérdidas de combustible por evaporación, las emisiones de óxidos de nitrógeno pueden aumentar ligeramente, y que el etanol promueve la separación de fases entre éste y la gasolina, por ser higroscópico [6].

La utilización de etanol en gasolina se ha convertido en un gran debate sobre la capacidad de reducir emisiones contaminantes. La Norma Oficial Mexicana NOM-016-CRE-2016 establece las especificaciones de calidad de los petrolíferos en cada etapa de la cadena de producción y suministro y permite la mezcla de 10% de etanol en gasolinas, excepto en las Zonas Metropolitanas del Valle de México, Guadalajara y Monterrey. Ésta restricción fue establecida hasta contar con las evidencias necesarias de que el uso de esta mezcla no ocasiona daños al ambiente, en las regiones anteriormente mencionadas [4]. El presente proyecto contribuirá en la evaluación de las emisiones producidas por un motor de combustión interna utilizando una mezcla de etanol con gasolina como combustible.

La Norma Oficial Mexicana NOM-041-SEMARNAT-2015, emitida el 10 de junio de 2015, establece los límites máximos permisibles de emisión de gases contaminantes provenientes del escape de los vehículos automotores en circulación que usan gasolina como combustible. La concentración de hidrocarburos en los gases emitidos debe variar entre 100 y 350 ppm, en función del modelo del vehículo. En cuanto a los óxidos de nitrógeno éstos pueden variar entre 1,500 y 2,500 ppm, también en función del modelo del vehículo. En la Tabla 1 se muestran estos límites:

Tabla 1. Límites máximos permisibles de emisión de gases de acuerdo a las Normas Oficiales Mexicanas [5]

Año modelo vehicular	Hidrocarburos (ppm)	Monóxido de carbono (CO % vol.)	Óxidos de Nitrógeno (ppm)
1993 y anteriores	400	2.0	2,500
1994 y posteriores	100	1.0	1,500

II. Metodología

El estudio de las emisiones producidas por un motor de combustión interna empleando una mezcla de etanol-gasolina se realizó en las siguientes etapas:

A. Primera etapa*:*

Preparación de muestras de gasolina-etanol, tomando como base la gasolina Premium de PEMEX. En la Tabla 2 se resume la composición de las mezclas estudiadas. El costo del etanol utilizado para las mezclas fue de $18 / litro.

Tabla 2. Muestras analizadas

Número de Prueba	%	
	Gasolina	Etanol
P1	100	0
P2	95	5
P3	90	10
P4	85	15
P5	80	20
P6	70	30

B. Segunda etapa.

La segunda etapa del proyecto consistió en la realización de las pruebas del funcionamiento del motor y análisis de los gases de combustión emitidos. Se utilizó un motor de 1,600 cm^3, con una potencia de 68 HP, el cual se hizo trabajar a 750 rpm. El motor se alimentó con cada una de las mezclas descritas en la Tabla 1 y se dejó trabajando por un periodo de diez minutos antes de colocar el analizador de gases, para alcanzar la temperatura normal de operación del motor. Al alcanzar esta temperatura se colocó el analizador de gases diseñado y construido dentro de este mismo proyecto.

El analizador diseñado cuenta con tres sensores electroquímicos que varían su resistencia al ser expuestos a los gases de combustión. Para cada una de las pruebas realizadas se analizaron mil muestras para alcanzar un nivel de confianza del 90%.

En la figura 4 se esquematiza el equipo utilizado para llevar a cabo la medición de la concentración de hidrocarburos, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno en los gases de combustión generados por el motor de combustión interna.

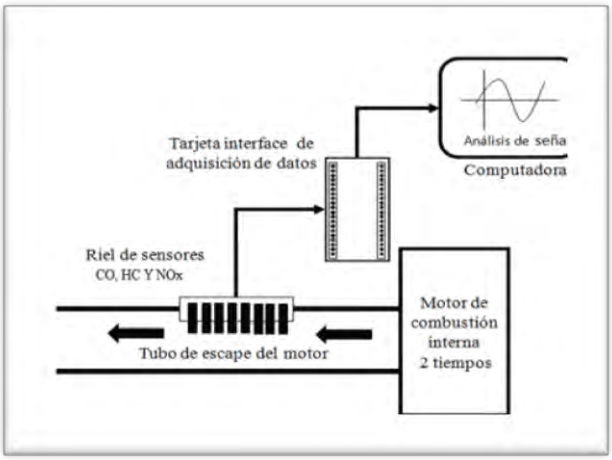


Figura 4. Dispositivo de medición de gases acoplado al escape del motor

III. Discusión y resultados

A. Hidrocarburos (HC)

En la Figura 5 se presentan los resultados obtenidos de las emisiones de hidrocarburos (HC) que no reaccionaron y que se encuentran presentes en los gases de combustión para cada uno de los experimentos realizados, en función del tiempo. Los resultados muestran que la cantidad de hidrocarburos presentes en los gases de combustión varía de manera muy importante, entre las 200 y 1,500 ppm. También se observa que en la mayor parte de las muestras analizadas existen picos en los que la emisión es mucho mayor. El único caso en que no se observaron estos picos fue en la mezcla con 20 % de etanol. La muestra con 10 % de etanol fue la que emitió menor cantidad de hidrocarburos hasta los 10 minutos de la prueba, sin embargo después se observaron los mayores picos de emisión alrededor de los 15 minutos. Los peores resultados se obtuvieron con la mezcla que contiene 30 % de etanol, ya que en ella se encontraron las mayores cantidades de hidrocarburos durante la mayor parte de la prueba.

De igual forma puede observarse que las variaciones en la emisión de hidrocarburos gaseosos de la gasolina sin etanol, es muy grande, variando entre las 400 y las 750 ppm. Lo cual se encuentra en el límite permisible para vehículos modelo 1993 y anteriores (400 ppm), de acuerdo con la Norma Oficial Mexicana, pero que en la mayoría de los casos se rebasa este límite

En la Figura 6 se observa el comportamiento de las muestras en base a los valores promedio obtenidos experimentalmente a lo largo de todo el tiempo que duró la prueba. Se observa que la mezcla con la cual se obtiene, en promedio, una menor emisión de hidrocarburos es la que contiene 10 % de etanol, seguida de la que contiene 15 % de etanol. También se aprecia que la mezcla que produjo mayor emisión de hidrocarburos fue la que contiene 70 % de etanol, elevando a

más del doble la concentración de hidrocarburos en los gases de analizados.

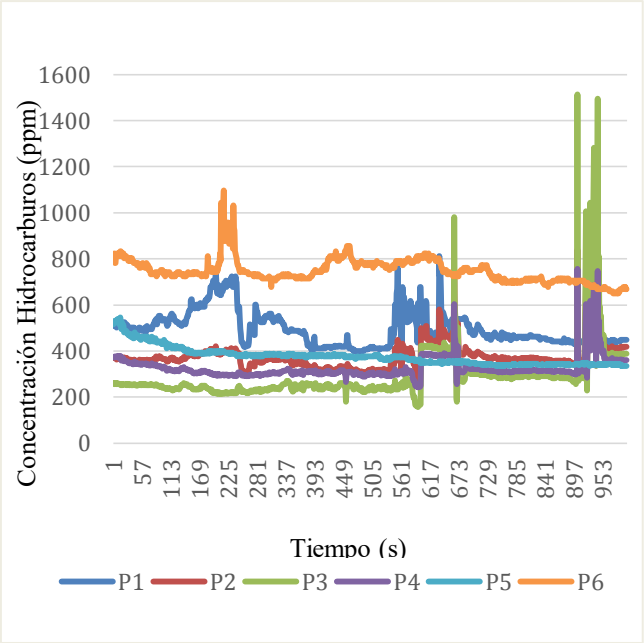


Figura 5. Resultados de las emisiones contaminantes generadas por hidrocarburos (HC)

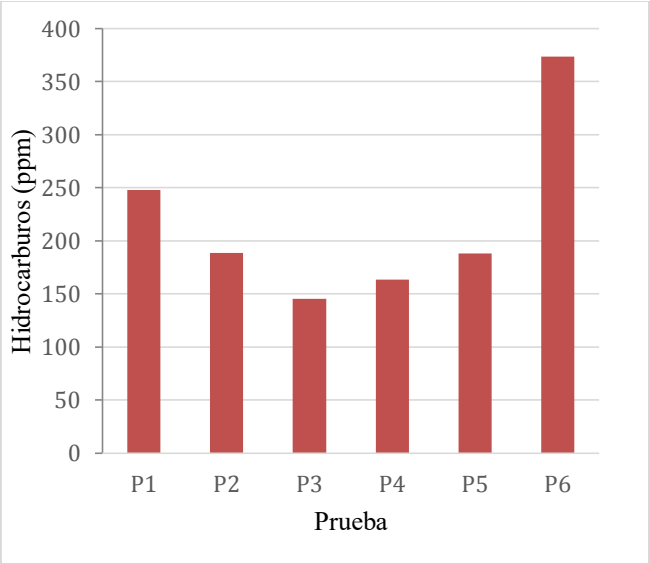


Figura 6. Concentración de hidrocarburos promedio para cada una de las mezclas analizadas.

B. Monóxido de carbono (CO).

La Figura 7 presenta los resultados las emisiones de monóxido de carbono (% CO) que se encuentran presentes en los gases de combustión para cada uno de los experimentos realizados. Es importante considerar que el monóxido de carbono es un subproducto resultado de la mala combustión de la gasolina y del etanol. Los resultados obtenidos variaron entre el 0.05 y el 0.7 %; al igual que en el caso de los resultados obtenidos para los hidrocarburos, se presentaron picos de producción de CO alrededor de los 10 minutos y cerca de los 12 minutos. La mezcla que produjo mayor % de monóxido de carbono fue la que contiene un 30 % de etanol, y la que contiene 20 % fue la que produjo menor cantidad, aunque se presentaron picos de producción.

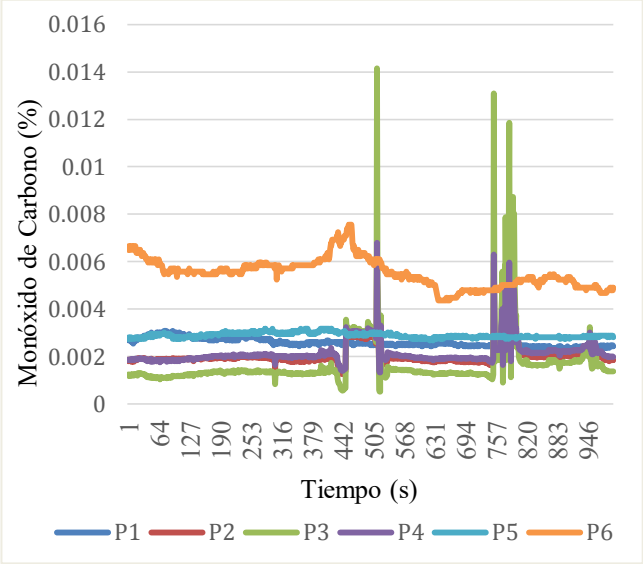


Figura 7. Resultados del análisis de las emisiones de monóxido de carbono, en las seis mezclas estudiadas

En la figura 8 se observan las emisiones promedio de monóxido de carbono producidas durante la prueba completa. Las mezclas que produjeron mayor porcentaje de CO fueron la de gasolina sin etanol y la que contiene 30 % de etanol.

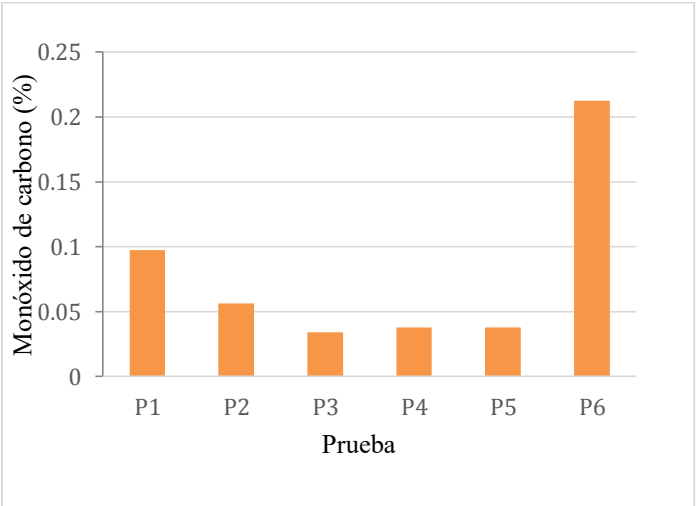


Figura 8. Porcentaje promedio de monóxido de carbono producido para cada una de las mezclas analizadas.

C. Óxidos de nitrógeno (NOx).

La Figura 9 presenta los resultados experimentales de las emisiones de óxidos de nitrógeno (NOx) presentes en los gases de combustión para cada uno de las mezclas analizadas. Nuevamente la mezcla que produjo mayor cantidad de estos contaminantes es la que contiene 30 % de etanol, seguida de la gasolina sin mezclar. Nuevamente se encontraron los mismos picos de producción, en este caso, de óxidos de nitrógeno.

Los experimentos con mayor contenido de óxidos de nitrógeno fueron el de gasolina sin etanol y el de la mezcla con 70 % de etanol.

En la Figura 10 se presentan los promedios obtenidos a lo largo de toda la prueba, respecto a la producción de óxidos de nitrógeno. En esta Figura se observa que las mezclas con 10 y 15 % de etanol son las que producen una menor cantidad de óxidos de nitrógeno, en promedio.

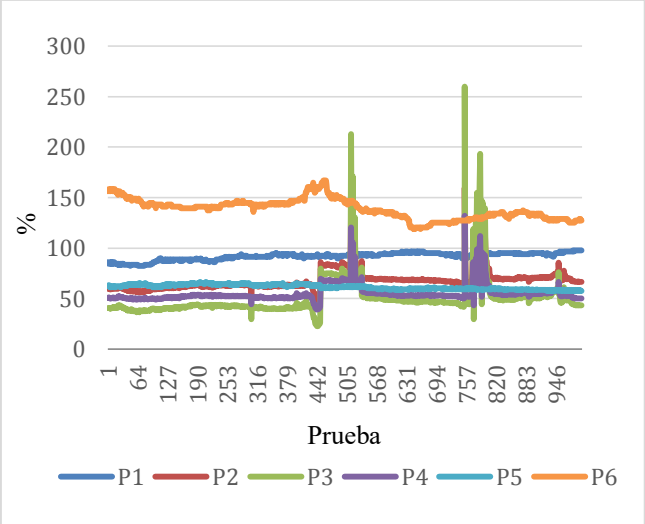


Figura 9. Resultados del análisis de las emisiones de óxidos de nitrógeno, en las seis mezclas estudiadas

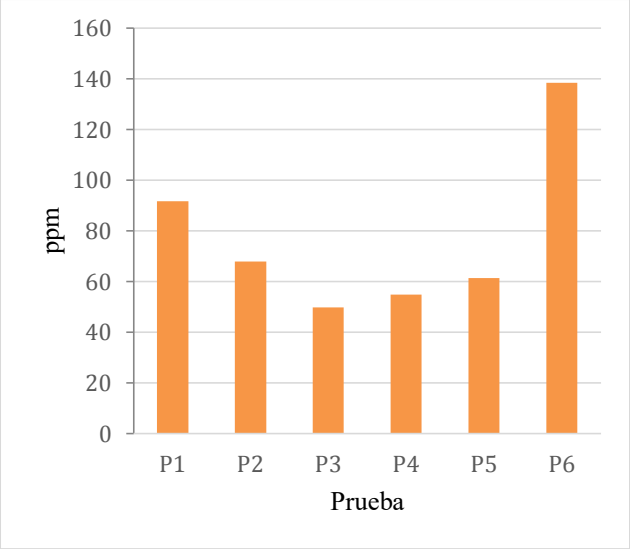


Figura 10. Concentración promedio de óxido de nitrógeno producido para cada una de las mezclas analizadas.

En la Figura 11 se muestra el porcentaje en que varían la concentración de hidrocarburos y de óxidos de nitrógeno en cada prueba, respecto a las concentraciones de la prueba realizada con gasolina sin mezclar. También se presenta la variación respecto al porcentaje de monóxido de carbono, considerando la emisión de gasolina pura como el 100 %. Como se ve en las pruebas P2, P3, P4 y P5, correspondientes a las mezclas con 5, 10, 15 y 20 % de etanol, el porcentaje de reducción de contaminantes fue de entre el 28 y el 70 %, observándose una diminución mayor en el caso del porcentaje de monóxido de carbono, lo cual puede indicar que la presencia de etanol en la mezcla mejora la combustión hasta bióxido de carbono.

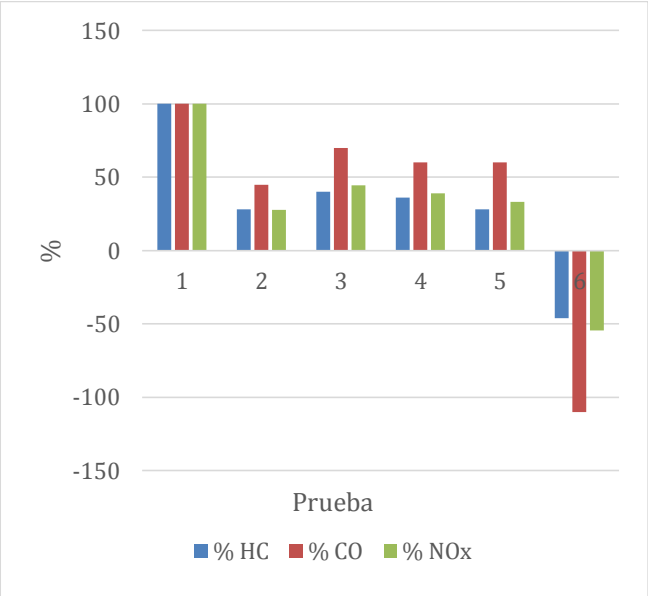


Figura 11. Porcentaje de reducción de hidrocarburos, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno en las diferentes mezclas gasolina-etanol

IV. Conclusiones

La concentración promedio de hidrocarburos en los gases de combustión emitidos por la mezcla con 10 % de etanol (P3), disminuyó en un 40 % respecto a la concentración de hidrocarburos emitidos utilizando únicamente gasolina. Para esta misma mezcla, la concentración de óxidos de nitrógeno disminuyó en un 44 %, respecto a la concentración de los gases analizados utilizando únicamente gasolina como combustible. El porcentaje de monóxido de carbono (CO), disminuyó en un 70 % respecto al porcentaje utilizando gasolina sin etanol.

La prueba 4, con 15 % de etanol, mostró una disminución de 36 % de hidrocarburos, 70 % de monóxido de carbono y 39 % de óxidos de nitrógeno.

Para el caso de la mezcla 20 % etanol, 80 % gasolina (P5), la disminución promedio obtenida respecto a la gasolina sin etanol fue de 28 % de hidrocarburos, 60 % de monóxido de carbono y 33 % de óxidos de nitrógeno.

Sin embargo, aunque las mezclas etanol-gasolina de los experimentos 2 al 5 presentaron disminución en la emisión de hidrocarburos, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno, la mezcla con 30 % de etanol presentó un aumento considerable de las emisiones de estos gases, respecto a los gases emitidos usando únicamente gasolina.

La mezcla óptima que el proveedor Fuel Flex recomienda para autos con carburador es 80% gasolina y 20% de etanol [3]. Sin embargo, en este estudio parece que los mejores resultados se obtienen utilizando una mezcla con 10 % de etanol, para las condiciones y el tipo de motor utilizado en este trabajo.

Es importante continuar estudiando los factores que afectan la emisión de gases de efecto invernadero en este tipo de mezclas, y considerar la eficiencia del motor en función, además, de la concentración de oxígeno en los gases de combustión.

La utilización de mezclas gasolina-etanol puede ser una solución sencilla e inmediata para disminuir la producción de gases de efecto invernadero emitiditos por los motores de combustión interna.

La sustitución de los vehículos de combustión interna por vehículos eléctricos como una forma de mejorar el medio ambiente, siempre y cuando la electricidad se genere de manera sustentable, es una alternativa que parece fascinante. Sin embargo, el consumo de bioetanol generado a partir de desechos y el uso de válvulas despachadoras con dosificadores, puede ser una solución a corto plazo que ayudaría a reducir la emisión de gases de efecto invernadero del sector transporte.

Referencias

[1] SENER. (2012). Prospectiva de Energías Renovables. Recuperado de: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/62954/Prospectiva_de_Energ_as_Renovables_2012-2026.pdf

[2] Torres, Jaime; Molina, Daniel; Pinto, Carlos & Rueda, Fernando. (2002). ESTUDIO DE LA MEZCLA DE GASOLINA CON 10% DE ETANOL ANHIDRIDO. EVALUACIÓN DE PROPIEDADES FISICOQUIMICAS CT&F. CIENCIA, TECNOLOGÍA y FUTURO, 2(3),71-82.Retrieved June 29, 2019, de http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0122-53832002000100007

[3] Fuel Flex México.(2019).¿Mi vehículo puede utilizarlo?. Recuperado de: *https://www.fuelflexmexico.com.mx/faq/*

[4] Comisión Reguladora de Energía. (2016). NOM-016-CRE-2016. Especificaciones de la Calidad de los Petrolíferos. Comisión Reguladora de Energía. Publicada en el Diario Oficial de la Federación el: 29 de agosto del 2016

[5] Norma Oficial Mexicana NOM-041-SEMARNAT-2015. En *https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/133505/5.-_NORMA_OFICIAL_MEXICANA_NOM-041-SEMARNAT-2015.pdf*

[6] http://www.ingenieriadepetroleo.com/diferencias-gasolina-gasohol/

[7] International Energy Agency. 2016. Wold Energy Balances overview. En https://www.iea.org/statistics/balances/

Efecto del pretratamiento ácido y alcalino en la obtención de azúcares a partir de rastrojo de trigo

LI Beltrán-Arredondo
Facultad de Ciencias Químico-Biológico
Universidad Autónoma de Sinaloa
Culiacán, Sinaloa. México
laura_beltran_a@hotmail.com

LX Machado-Velarde, GP Gaytán-Pinzón, C Castro-Martínez
Departamento de Biotecnología Agrícola
IPN-CIIDIR Unidad Sinaloa
Guasave, Sinaloa. México

***Resumen*— En Sinaloa se genera una gran cantidad de residuos agrícolas, que pueden ser usados en la producción de bioetanol 2G. Un paso importante en la producción de bioetanol es la hidrólisis enzimática de celulosa a azúcares fermentables. Sin embargo, la falta de un pretratamiento efectivo, puede afectar negativamente la eficiencia de la sacarificación. El objetivo del presente trabajo fue optimizar tres métodos de pretratamiento (ácido, alcalino y ácido-alcalino) en rastrojo de trigo y comparar su eficiencia en la hidrólisis enzimática. El pretratamiento ácido se realizó con H_2SO_4, mientras que el pretratamiento alcalino se realizó con H_2O_2. Los resultados obtenidos muestran que en el pretratamiento ácido, la mayor cantidad de hemicelulosa removida (16.4%) fue alcanzada con 1% (v/v) H_2SO_4, 45 min y RSL 1:12. Para el pretratamiento alcalino, las condiciones óptimas fueron 6% (v/v) H_2O_2, 70 h y RSL 1:20, logrando un 68.62% de lignina removida. En el pretratamiento ácido-alcalino se empleó el rastrojo de trigo pretratado con H_2SO_4, en condiciones óptimas, 76% de lignina fue removida con 6% (v/v) H_2O_2, 30 h y RSL 1:20. La hidrólisis enzimática del rastrojo de trigo pretratado fue realizada durante 28h. Se obtuvo una mayor liberación de azúcares en la sacarificación del rastrojo de trigo obtenido del pretratamiento alcalino, teniendo este un mejor efecto en la recuperación de azúcares fermentables, demostrando ser la mejor estrategia experimental para la producción de bioetanol 2G.**

Keywords*— *Residuos agrícolas, Pretratamiento, Hidrólisis enzimática, Bioetanol 2G.

I. INTRODUCCIÓN

Los biocombustibles de segunda generación, como el bioetanol, pueden producirse de biomasa lignocelulósica como residuos agrícolas, maderas blandas, maderas leñosas, residuos de celulosa, subproductos industriales y residuos forestales, que son la fuente renovable más grande que existe [1]. La región Noroeste de México, principalmente el estado de Sinaloa, genera una gran cantidad de residuos agrícolas que pueden ser aprovechados en la producción de bioetanol de segunda generación (2G) [2]. El bioetanol puede obtenerse de la porción estructural de las plantas, que está compuesta principalmente de celulosa, hemicelulosa y lignina [3]. El proceso de producción de bioetanol a partir de biomasa lignocelulósica requiere de cinco pasos secuenciales: pretratamiento, hidrólisis enzimática, fermentación, separación del producto y purificación. Uno de los pasos más importantes del proceso de obtención de bioetanol es la conversión de celulosa a azúcares fermentables, sin embargo, debido a la compleja y recalcitrante estructura de la biomasa lignocelulósica se requiere la realización de un pretratamiento previo para tener una mayor eficiencia en la hidrólisis enzimática [4]. El pretratamiento se realiza con el fin de romper la matriz lignocelulósica, remover la lignina, incrementar la fracción de celulosa amorfa, mejorar el rendimiento de azúcares monoméricos en la hidrólisis enzimática y para reducir los costos del proceso de producción [5]. Los métodos de pretratamiento químico son los más empleados en los residuos agrícolas, principalmente con ácidos y álcalis, debido a su alta eficiencia en la hidrólisis de hemicelulosa y en la remoción de lignina, respectivamente [6]. Existen estudios realizados en distintas biomasas lignocelulósicas donde se combinan métodos para mejorar el proceso de pretratamiento e incrementar el rendimiento de azúcares obtenidos. El objetivo del presente trabajo fue optimizar tres métodos de pretratamiento (ácido, alcalino y ácido-alcalino) en rastrojo de trigo y comparar su eficiencia en la hidrólisis enzimática.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Materiales

Los experimentos fueron realizados usando rastrojo de trigo como biomasa lignocelulósica. El rastrojo fue recolectado 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. Optimización del pretratamiento ácido

Se llevó a cabo la optimización del pretratamiento ácido de rastrojo de trigo utilizando ácido sulfúrico. Para llevar a cabo la optimización ácida se utilizaron muestras rastrojo de trigo cruda, realizando un diseño factorial 2^3 con tres puntos

centrales, para determinar las condiciones óptimas del pretratamiento se tomaron como variables dependientes concentración, tiempo y relación sólido-líquido (RSL). Los rangos evaluado fueron una relación líquido sólido (RLS) de 8:1 a 12:1 (mL:g) de una solución con una concentración de H_2SO_4 en un rango de 1-3 % (v/v) y se aplicó una temperatura de 121°C utilizando una autoclave, a diferentes tiempos de reacción, de 15 a 45 min. Una vez finalizado el pretratamiento, las muestras fueron filtradas por separado, recolectando el líquido residual al cual se le determinó el contenido de xilosa (g/L) para determinar el contenido de hemicelulosa removida en la fracción líquida [7]

C. *Optimización del pretratamiento alcalino*

Para realizar la optimización de la hidrólisis alcalina en rastrojo de trigo, de igual manera se realizó un diseño factorial 2^3 con tres puntos centrales para determinar las condiciones óptimas del pretratamiento. A cada muestra se le adicionó una RLS en un rango de 10:1 a 20:1 (mL: g) de una solución de H_2O_2 en un rango de concentración de 2 a 4% (v/v), con tiempos de reacción de 30 a 70 h. El pretratamiento alcalino se llevó a cabo a temperatura ambiente. Una vez finalizado el tiempo de pretratamiento, el rastrojo residual fue filtrado y lavado hasta llegar a un pH neutro, para posteriormente ser secado a 50°C en un horno durante 48h. A las muestras secas se les determinó el contenido de lignina, para determinar el porcentaje de remoción de esta durante el pretratamiento.

D. *Optimización del pretratamiento ácido-alcalino*

Para llevar a cabo la optimización del pretratamiento ácido alcalino de rastrojo de trigo se partió de las condiciones óptimas establecidas en el pretratamiento ácido, sirviendo estas biomasas pretratadas para realizar la optimización del pretratamiento alcalino, empleando de esta manera un pretratamiento combinado. Las condiciones y rangos evaluados en este pretratamiento fueron los mismos evaluados en el apartado anterior en el pretratamiento alcalino. Una vez realizado el pretratamiento se determinó el porcentaje de lignina removida en cada una de las muestras.

E. *Análisis estadístico*

Los resultados de los dos métodos de pretratamiento fueron analizados usando el Software estadístico Design Expert 11.0 (Stat-Ease, Inc., USA), para el diseño y selección del mejor modelo para la predicción de las combinaciones óptimas de las variables. El análisis estadístico de varianza (ANOVA) fue realizado para evaluar el ajuste adecuado de los modelos matemáticos. Los modelos polinomiales fueron considerados estadísticamente significantes de acuerdo la prueba F- de Fisher con un nivel de confianza del 95%. Para una mejor comprensión de la interacción entre las variables, se diseñaron gráficos de superficie de respuesta de dos variables manteniendo la tercera en su valor óptimo.

F. *Análisis de la composición estructural de rastrojo de trigo*

La determinación de lignina, celulosa y hemicelulosa en cada uno de los pretratamientos se realizó siguiendo el procedimiento de determinación de carbohidratos estructurales y lignina en biomasa del Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL, por sus siglas en inglés) [8]. Para la determinación de lignina se llevó a cabo una doble digestión con ácido sulfúrico al 72% (v/v) a 30°C durante 1 h y posteriormente con ácido sulfúrico al 4% a 121°C durante 1 h. El residuo insoluble en ácido, considerado como lignina Klason, fue cuantificado por análisis gravimétrico. Durante la hidrólisis ácida los carbohidratos poliméricos, como la celulosa y hemicelulosa, son hidrolizados en su forma monomérica, la cual es soluble en el líquido resultante de la hidrólisis. Dichos azúcares fueron cuantificados por HPLC, para determinar el contenido de celulosa en la muestra.

G. *Hidrólisis enzimática*

Una vez obtenidas las condiciones óptimas para cada uno de los pretratamientos se llevó a cabo la hidrólisis enzimática, para comparar la eficiencia de los pretratamientos en la obtención de glucosa. Se utilizó la celulasa comercial de *Trichoderma reesei* a 50°C durante 28 h [9]. Se evaluó la liberación de azúcares reductores mediante el método de DNS [10].

III. Resultados y discusión

A. *Optimización del pretratamiento ácido*

Se realizó un diseño de experimentos factorial 2^3 con tres puntos centrales para llevar a cabo la optimización del pretratamiento ácido en rastrojo de trigo. Una vez obtenidos los datos experimentales, se hizo un análisis de regresión, utilizando el método superficie de respuesta con el fin de determinar el polinomio que representa el comportamiento del proceso de hidrólisis ácida y así obtener las condiciones óptimas para la mayor remoción de hemicelulosa en la biomasa.

Las gráficas de superficie de respuesta (Fig. 1) muestran los resultados obtenidos en cuanto a la mayor remoción de hemicelulosa predichas por el programa estadístico. Donde se puede observar, que a mayor tiempo de pretratamiento y a una mayor RLS se presenta una mayor remoción de hemicelulosa. Por otra parte es a la menor concentración de ácido donde se obtiene una mayor remoción de hemicelulosa. De acuerdo a los resultados obtenidos de manera experimental, es posible observar que al incrementar la concentración de ácido sulfúrico, existe una mayor pérdida de la fracción de interés, en este caso de celulosa (Datos no mostrados).

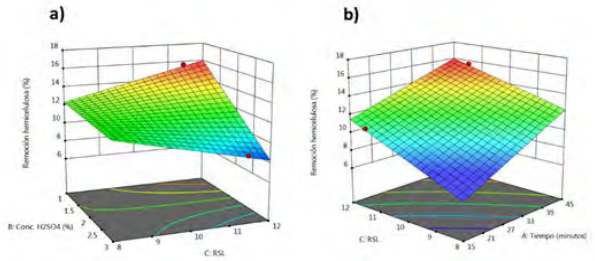


Fig. 1. Gráficas de superficie de respuesta en la remoción de hemicelulosa (%) en el pretratamiento ácido en rastrojo de trigo por el efecto de a) RLS-Concentración H_2SO_4 y b) RLS-Tiempo.

Al incrementar la concentración de ácido sulfúrico, se pueden formar subproductos de la hidrólisis de hemicelulosa como furfural e 5-hidroximetil furfural, compuestos inhibidores de los pasos subsecuentes del proceso de producción de bioetanol. Los niveles óptimos para cada una de las variables evaluadas en el pretratamiento ácido de rastrojo de trigo son: 1% v/v de ácido sulfúrico, una RLS 12:1 (mL/g) y un tiempo de pretratamiento de 45 min, donde se obtuvo el mayor porcentaje de remoción de hemicelulosa (16.4%).

B. Optimización del pretratamiento alcalino

Para llevar a cabo la optimización del pretratamiento alcalino del rastrojo de trigo se realizó un diseño de experimentos factorial 2^3 con tres puntos centrales, cuya variable de respuesta fue el porcentaje de remoción de lignina, esto debido a que el principal objetivo de este tipo de pretratamiento es la deslignificación de la biomasa, con el fin de exponer la celulosa a una hidrólisis enzimática más eficiente.

Las gráficas de superficie de respuesta (Fig. 2) muestran que a mayor tiempo de reacción y la mayor concentración de peróxido de hidrógeno se logra remover el mayor porcentaje de lignina (68.2%). Los valores óptimos para el pretratamiento son concentración de peróxido de hidrógeno de 6% (v/v) en una RLS de 20:1 durante 70 horas de reacción. Los resultados obtenidos demuestran que a una mayor concentración de peróxido de hidrógeno se remueve una mayor cantidad de lignina, aumentando de esta manera la celulosa disponible para llevar a cabo la hidrólisis enzimática en la siguiente etapa de producción de bioetanol.

C. Optimización del pretratamiento ácido-alcalino

Una vez optimizado el pretratamiento ácido del rastrojo trigo, se empleó esta materia prima ya pretratada para llevar a cabo la optimización de la hidrólisis alcalina, con el fin de evaluar un pretratamiento combinado que permita una mayor accesibilidad a la celulosa para las enzimas celulolíticas, removiendo la mayor cantidad de hemicelulosa y lignina de los rastrojos.

Las muestras fueron pretratadas con ácido sulfúrico al 1% (v/v), en una RLS 12:1 (mL/g) en un tiempo de pretratamiento de 45 min. Posterior a esto, se realizó un diseño de experimentos factorial 2^3 con tres puntos centrales, cuya variable de respuesta es el porcentaje de remoción de lignina. Los resultados de optimización para el pretratamiento combinado ácido-alcalino obtenidos se muestran en la gráfica de superficie de respuesta (Fig. 3). Los valores óptimos de las variables del pretratamiento combinado son 6% de peróxido de hidrógeno, una RLS de 20:1 (mL/g) en un tiempo de reacción de 30 h, donde se alcanza un porcentaje de remoción de lignina del 76%. Comparando la optimización del pretratamiento alcalino con la combinación de ácido-alcalino, este último resulta más eficiente en la deslignificación del rastrojo de trigo, a pesar de que se utiliza la misma concentración de peróxido de hidrógeno, al realizar una hidrólisis ácida previa a la hidrólisis alcalina disminuye considerablemente el tiempo de pretratamiento (70 h vs 30 h), haciéndolo de esta manera un proceso más rentable.

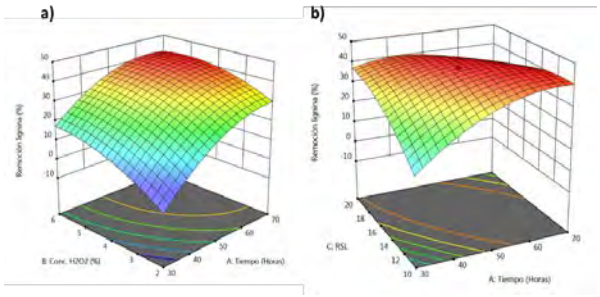


Fig. 2. Gráficas de superficie de respuesta en la remoción de lignina (%) en el pretratamiento alcalino en rastrojo de trigo por el efecto de a) Concentración H_2O_2 – Tiempo y b) RLS-Tiempo.

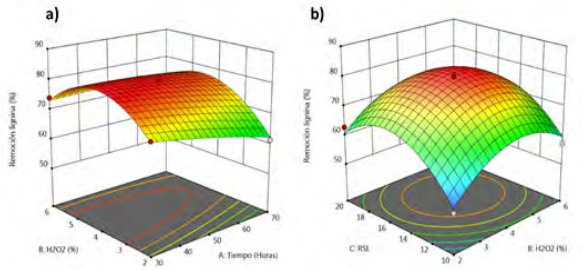


Fig. 3. Gráficas de superficie de respuesta en la remoción de lignina (%) en el pretratamiento ácido-alcalino en rastrojo de trigo por el efecto de a) Concentración H_2O_2 – Tiempo y b) RLS- Concentración H_2O_2.

D. Hidrólisis enzimática

Se realizó la hidrólisis enzimática del rastrojo de trigo pretratados en las condiciones óptimas del pretratamiento ácido, alcalino y ácido alcalino usando una celulasa comercial de *T. reesei* durante 28 h (Fig. 4). El rastrojo de trigo pretratado con peróxido de hidrógeno (alcalino) alcanzó la mayor liberación de azúcares reductores (219.20 mg/g de biomasa seca), seguido del pretratamiento ácido-alcalino (201.36 mg/g) y finalmente del pretratamiento ácido (102.69 mg/g). Teniendo de esta manera el pretratamiento alcalino un mayor efecto en la recuperación de azúcares reductores de rastrojo de trigo, aun cuando la celulosa se encuentra más disponible en la biomasa pretratada con la combinación ácido sulfúrico-peróxido de hidrógeno. Sin embargo durante estos pretratamientos es posible que se generen subproductos de la hidrólisis de hemicelulosa y lignina que puedan ser inhibidores de las enzimas celulasas involucradas en la sacarificación de la celulosa.

Los resultados obtenidos sugieren que el pretratamiento alcalino en las condiciones óptimas: concentración de peróxido de hidrógeno de 6% (v/v) en una RLS de 20:1 durante 70 horas de reacción, seguido de la hidrólisis enzimática, puede utilizarse como la estrategia experimental a seguir durante el proceso de producción de bioetanol 2G a partir de rastrojo de trigo.

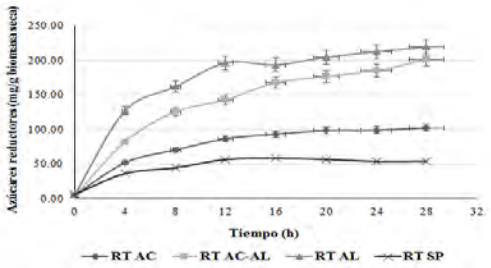


Fig. 4. Hidrólisis enzimática de rastrojo de trigo pretratado en las condiciones óptimas de cada prtratamiento (AC: pretratamiento ácido, AC-Al: pretratamiento ácido alcalino, Al: pretratamiento alcalino y SP: sin pretratar).

IV. Conclusiones

Los resultados obtenidos en este estudio revelan que el pretratamiento alcalino tiene un efecto positivo en la recuperación de azúcares reductores en rastrojo de trigo, en la remoción de lignina y mejora la digestión de la celulosa como se observa en el ensayo de hidrólisis enzimática. De manera general, el pretratamiento alcalino demostró ser la mejor estrategia experimental para ser utilizada en la producción de bioetanol 2G a partir de rastrojo de trigo.

Agradecimientos

Se agradece al proyecto SAGARPA-CONACYT No 291143 y al proyecto IPN-SIP20180302 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. Rios and M. Kaltschmitt, "Bioenergy potential in Mexico: status and perspectives on a high spatial distribution", in Biomass Conv. Bioref. vol. 3, pp. 239–254, 2013.

[3] 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.

[4] N. Mosier, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y. Lee, M. Holtzapple and M. Ladisch, "Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass", in Bioresour Technol. vol 96, pp. 673–686, 2005.

[5] M. Galbe and G. Zacchi, "A review of the production of ethanol from softwood" in Appl Microbiol Biotechnol. vol 59, pp. 618–628, 2002.

[6] S.Q Tian, R.Y. Zhao and Z.C Chen, " Review of the pretreatment and bioconversion of lignocellulosic biomass from wheat straw materials" in Renewable and Sustainable Energy Reviews vol. 91, pp. 483–489, 2018.

[7] J. Sumphanwanich, N. Leepipatpiboon, T. Srinorakutara and A. Akaracharanya, "Evaluation of dilute-acid pretreated bagasse, corn cob and rice straw for ethanol fermentation by *Saccharomyces cerevisia"*, in. Annals of Microbiology vol. 58, pp. 219-225, 2008.

[8] A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton and D. Crocker, *NREL/TP-510-42618,* 2008.

[9] 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.

[10] 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.

Comparación del potencial de producción de biometano y cinéticas de conversión a partir de distintos tipos de aguas residuales de rastro

R. O. Trujillo Domínguez [a], O. García Depraect [a], E. León Becerril [a]*
Unidad de Tecnología Ambiental,
Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco A.C.,
Guadalajara, Jalisco, México.
*Correspondencia: eleon@ciatej.mx

***Resumen*—El presente estudio tiene como objetivo la valorización de aguas residuales de rastro a través de su tratamiento por digestión anaerobia con generación de biogás y su potencial aprovechamiento como energía eléctrica. Se evaluó el potencial de generación de metano en términos de la materia orgánica (expresada como demanda química de oxígeno, DQO y sólidos volátiles totales, SVT) de tres tipos de aguas residuales de la industria de transformación de carne (proveniente de la matanza de porcinos, bovinos y una mezcla compuesta de ambos efluentes). El potencial de generación de metano mostró valores desde 88.7 hasta 133 NmL CH_4/g SVT-añadido, con remociones de DQO cercanas al 80%. Las cinéticas de potencial de generación de metano se determinaron de acuerdo al modelo de Gompertz, con una correlación de los valores experimentales de R^2 cercana a 0.96 para los tres sustratos evaluados. Finalmente, el valor teórico de generación de energía eléctrica a partir del metano generado va de 162.06 y 377.88 KWh/kg DQO-removida, lo cual es una alternativa de fuente de energía con el tratamiento simultáneo de las aguas residuales de la industria cárnica.**

Agradecimientos: Financiamiento del proyecto CONACYT-PN-2015-01-1024.

Keywords*— *Agua residual de rastro, biogás, digestión anaerobia, ácidos grasos volátiles, bioenergía.

I. INTRODUCCIÓN

El sector alimentario es una de las actividades económicas con mayor potencial de contaminación debido a la cantidad y composición de sus subproductos, incluyendo aguas residuales [1]. Entre las principales industrias alimentarias en el país, se encuentra la industria cárnica, que utiliza el 24% del agua dulce requerida por la industria de los alimentos y bebidas y el 29% de la utilizada por el sector agrícola [2]. El agua residual generada en los rastros es potencialmente un problema tanto para el ambiente como para la salud pública, aunado a esto, la mayoría de los mataderos no cuenta con plantas de tratamiento, debido a los altos costos de operación y mantenimiento, así como de construcción [3]. Existen más de 1000 mataderos en México, que en promedio generan de 700 a 1700 litros de agua residual por cada animal sacrificado [3]. El agua residual proviene principalmente del agua de lavado, usada para la limpieza del establecimiento, remoción de deshechos biológicos y orgánicos durante el proceso de sacrificio y acondicionamiento de la carne para consumo humano. El riesgo potencial de contaminación se debe al arrastre de restos de estiércol, orina, grasas y sangre que comúnmente solo es depositada en fosas [2, 4]. El agua residual de rastros contiene alto contenido de sólidos, grasas, aceites, metales, compuestos oxidables, pesticidas [5], materia orgánica expresada como demanda química de oxígeno (DQO) aproximadamente de 4 a 11 g/L y demanda bioquímica de oxígeno (DBO) de 2 a 8 g/L [3, 6], además de una gran variedad de microorganismos patógenos como son *Salmonella*, *Shigella*, *Vibrio cholerae* y virus, que pueden ser responsables de enfermedades como tifoidea, difteria, cólera y hepatitis [3]. La descarga de agua residual sin previo tratamiento provoca impactos negativos al ambiente, en particular a cuerpos de agua acelerando el proceso de eutrofización y en consecuencia la perdida de la biodiversidad de las especies acuáticas [5]. De acuerdo a la normatividad mundial, el diseño de nuevas tecnologías para tratamiento de aguas residuales es un punto clave para el buen desarrollo social [2].

Debido a las características fisicoquímicas del agua residual de rastro, los procesos biológicos como la digestión anaerobia son una opción con enfoque sostenible, al combinar el tratamiento de residuos con la recuperación de subproductos útiles como el biogás que puede ser usado como fuente alterna de energía [7]. Teóricamente el potencial de energía eléctrica a partir de metano puro es de 5.14 kWh/kg CH_4 [7], esta energía puede ser utilizada en el mismo proceso de tratamiento, por lo que los gastos de mantenimiento de la planta de tratamiento podrían disminuir.

El objetivo de este trabajo es determinar el potencial bioquímico de metano (BMP, biochemical methane potential) de 3 sustratos provenientes del sacrificio de ganado porcino, bovino y mezcla de ambas aguas residuales. Como la composición específica del biogás depende del tipo de sustrato y del proceso de digestión, es importante establecer la influencia de parámetros como el pH, producción y consumo de ácidos orgánicos en el BMP y la calidad del biogás, así como establecer la cinética experimental de BMP.

II. Materiales y Métodos

A. Inóculo

El inóculo utilizado es un lodo granular proveniente de un reactor UASB operando de manera estable en una planta de tratamiento de vinazas tequileras en Jalisco, México. El inóculo fue conservado a una temperatura de 4 °C hasta su uso.

B. Agua residual

El agua de rastro se recolectó de un rastro municipal Jalisco, México, después de la etapa de cribado; la muestra fue almacenada a 4 °C hasta su uso. Se recolectaron dos tipos de agua residual provenientes del sacrificio de bovino (ARR), porcino (ARC). Como tercer sustrato (ARM) se realizó una mezcla a partir de los datos de producción del rastro y de los volúmenes de agua generados en la matanza de cada animal, porcino 37% y bovino 67%.

C. Métodos analiticos

Los parámetros fisicoquímicos determinados a los tres tipos de agua residual fueron: pH, alcalinidad, grasas y aceites, DQO, demanda química de oxígeno soluble (DQO_s), sólidos totales (ST), sólidos volátiles totales (SVT), nitrógeno total (NT), carbono orgánico total (TOC), y fósforo total (PT) de acuerdo a métodos estandarizados [8]. Se determinaron ácidos orgánicos como ácido láctico, fórmico, acético, propiónico, isobutírico, butírico y valérico mediante cromatografía líquida de alta resolución, en un cromatógrafo Varian ProStar 230, se usó una columna Biorad Aminex HPX-87H, a 65 °C y un detector UV, la fase móvil consiste en H_2SO_4 en concentración de 5mM. La calidad del biogás se determinó en un cromatógrafo de gases marca Perkin Elmer Clarus 580, utilizando una curva estándar para CH_4, CO_2 y H_2, utilizando N_2 como gas de arrastre a temperatura de 30 °C en horno, 120 °C de detector y 75 °C en columna.

D. Equipo experimental

Las pruebas de potencial de generación de metano se realizaron en un equipo AMPTS II (Automatic Methane Potential Test System, Bioprocess control, Lund, Sweden) el cual está compuesto por 4 unidades, como se muestra en la Figura 1.

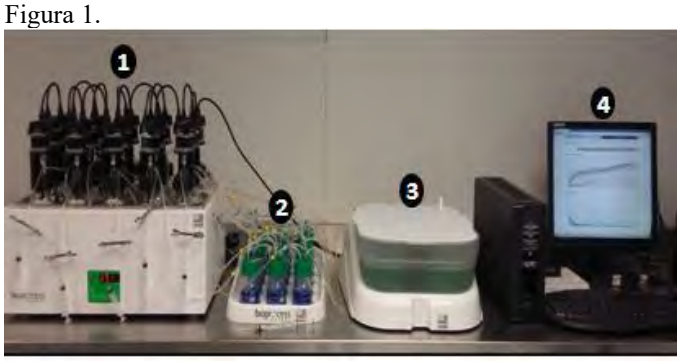


Figura 1. AMPTS II. 1) Reactores y control de temperatura. 2) Trampas para captura de CO_2. 3) Contador de CH_4. 4) Almacenamiento de datos.

La unidad 1 consiste en un termobaño, y 15 reactores de 500 mL con agitación automática, lo cuales están conectados a la unidad 2, la cual cuenta con 15 botellas de vidrio de 100 mL, usadas como trampas en las que se captura el CO_2 producido, pasando únicamente al CH_4 a la unidad 3, las trampas contienen una solución de NaOH 3M usando como titulador timolftaleina. La unidad 3 mide el flujo de gas que pasa a través de la unidad mediante burbujeo de metano cada 10 mL de éste, la producción de metano de cada reactor finalmente se contabiliza y registra en la unidad 4.

E. Prueba de potencial de metano

Las pruebas se realizaron por triplicado, la relación inóculo sustrato (I/S) en base a los SVT fue de 3:1, fijando una masa total de 400 g por reactor. Se usaron 3 reactores como blancos (agua destilada e inóculo), 3 reactores más para controles positivos (medio mineral, nutrientes traza e inóculo). El medio mineral se realizó de acuerdo a la metodología propuesta por [9]. En el caso de los blancos se consideró la relación con mayor masa en cuanto al inóculo.

La temperatura se fijó y controló a 37 °C y el pH aproximadamente en 7.2, el control se realizó con hidróxido de sodio (3M) y ácido sulfúrico (20%). Cada 48 horas se tomaron muestras de cada reactor para determinar DQO, pH, ácidos orgánicos, y de biogás para cuantificar el contenido de CH_4.

El potencial de generación de metano por gramo de SVT se expresa como se muestra en la (Ec. 1). El volumen de metano para todos los cálculos se normalizó a condiciones estándar de presión y temperatura (1 atm y 0 °C).

$$BMP = \frac{VS - \left(VB\frac{mIS}{mIB}\right)}{mVS} \qquad 1$$

Donde:

- *BMP* es el volumen de metano producido normalizado por gramo de SVT de sustrato añadido (NmL/g SVT)
- *VS* es el valor medio de volumen acumulado de metano producido por muestra (NmL)
- *VB* es el valor medio de volumen acumulado de metano producido por los tres blancos con inóculo y agua destilada (NmL)
- *mIS* es la cantidad total de inóculo en la muestra (g SVT)
- *mIB* es la cantidad total de inóculo en el blanco (g SVT)
- *mVS* es la cantidad total de materia orgánica (g SVT)

F. Modelo Gompertz para cálculo de BMP

El BMP se ajustó al modelo de Gompertz modificado como se describe en la Ec. (2). El coeficiente de determinación (R^2) se utilizó para evaluar el ajuste que tenía a los datos experimentales. Los parámetros cinéticos se estimaron con la función de solucionador en Microsoft Excel versión 12 (Microsoft, Inc., EE. UU.). Los resultados reportados son el promedio de los experimentos realizados por triplicado.

$$H\,(t) = Hmax * exp\{-\exp\left[\frac{2.71828 - Rmax}{Hmax}(\lambda - t) + 1\right]\} \qquad 2$$

Donde:

- *H (t)* es la cantidad acumulada de metano (NmL CH_4/g $SVT_{añadido}$) al tiempo de cultivo *t (h)*

- H_{max} es la tasa de producción máxima (NmL CH_4/g $SVT_{añadido}$)
- R_{max} es la tasa máxima de producción de metano (NmL CH_4/ g $SVT_{añadido}$ h)
- λ es el tiempo de la fase de retraso (h)

G. Cálculo de generación de energía eléctrica

El potencial de generación teórico de energía eléctrica se determinó a partir de la producción de metano respecto a los kg $DQO_{removida}$ según la Ec. (3).

$$m = \frac{VPM}{RT} \quad (3)$$

Donde:

- m es el valor de producción de CH_4 por $DQO_{removida}$ (kg CH_4/kg $DQO_{removida}$)
- V es el valor de BMP de $DQO_{removida}$ (NL CH_4/kg $DQO_{removida}$)
- P es la presión constante (1 atm)
- M es la masamolar del CH_4 (g/mol)
- R es la constante de los gases ideales (L atm/mol K)
- T es la temperatura del sistema (K)

Posteriormente, se calculó con la Ec. (4) el potencial de generación teórica para cada sustrato, usando el valor teórico de producción de energía a partir de metano.

$$PG = (m)(E) \quad (4)$$

Donde:

- PG es el valor teórico de producción de energía eléctrica por sustrato (KWh/kg $DQO_{removida}$)
- m es el valor de producción de CH_4 por $DQO_{removida}$ (kg CH_4/kg $DQO_{removida}$)
- E es el valor teórico de producción de energía eléctrica respecto al CH_4 (KWh/kg CH_4)

III. Resultados y discusión

A. Caracterizacion fisicoquímica del agua residual

La Tabla 1 muestra la caracterización fisicoquímica de las aguas residuales, las cuales presentan un pH cercano al neutro además de una alcalinidad promedio mayor a 1 g $CaCO_3$/L. En el caso del contenido de materia orgánica, ARR muestra una DQO mayor a 3 g/L, donde el 89% de DQO es soluble. Para el ARC se presentó una concentración mayor a 4 g/L, siento la soluble el 77% de la total. Finalmente, para ARM la DQO fue de 3.04 y 1.62 para DQO_s siendo está el 53% del total. De acuerdo a lo reportado por [3, 6], la concentración de DQO presenta valores bajos, menores a 4 g/L, tanto ARR como ARM, lo cual influye en los rendimientos de producción de CH_4 respecto a la DQO añadida. En cuanto a la relación C:N:P, para ARR es de 350:27:1, ARC 350:27:0.7 y ARM 350:32:2, los tres sustratos cumplen con los requerimientos de nutrientes para un proceso de digestión anaerobia a altas cargas orgánicas, de acuerdo a [7] que es de 350:7:1. Los tres sustratos muestran presencia de grasas y aceites que va de 0.03 a 0.05 g/L, lo cual afecta la biodisponibilidad de la materia orgánica a degradar por el inóculo.

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica de ARR, ARC y ARM.

Parámetro	ARR	ARC	ARM
pH	7.30 ± 0.08	7.61 ± 0.16	7.34 ± 0.02
Alcalinidad (g $CaCO_3$/L)	1.22 ± 0.07	1.46 ± 0.21	1.19 ± 0.03
Grasas y aceites (g/L)	0.03	0.05	0.04
DQO (g/L)	3.65 ± 0.04	5.25 ± 0.09	3.04 ± 0.08
DQO_s (g/L)	3.25 ± 0.64	4.08 ± 0.02	1.62 ± 0.02
ST (g/L)	2.82 ± 0.08	3.77 ± 0.08	2.78 ± 0.02
SVT (g/L)	0.94 ± 0.04	0.93 ± 0.16	2.00 ± 0.04
NT (g/L)	0.28 ± 0.04	0.41 ± 0.03	0.27 ± 0.05
PT (g/L)	0.01 ± 0.12	0.007 ± 0.0	0.019 ± 0.0
TOC (g/L)	2.18	2.36	2.24

B. Remoción de materia orgánica

La Tabla 2 muestra las eficiencias de remoción de materia orgánica expresada como DQO, DQO_s y SVT al finalizar la prueba de BMP. La remoción de DQO es de aproximadamente el 80% para los tres sustratos, en el caso de los SVT se obtuvo una remoción mayor a 79% para ARR y ARC mientras que para ARM fue del 59%. Las remociones en términos de DQO_s fueron del 80% para ARR y ARC y del 60% para ARM.

Tabla 2. Eficiencias de remoción.

Eficiencia de remoción (%)	ARR	ARC	ARM
DQO	81.46 ± 5.67	87.41 ± 1.47	79.37 ± 2.54
DQO_s	79.89 ± 2.62	86.90 ± 4.94	61.74 ± 3.84
SVT	79.43 ± 21.96	91.78 ± 1.77	59.00 ± 15.13

C. pH y ácidos orgánicos en el sistema

La Figura 2 muestra el comportamiento del pH, de manera general, se observa que el pH se mantuvo estable en valores de entre 6.8 y 7.2, con una disminución entre las 50 y las 150 horas. A pesar de que esta variación, el pH se mantuvo en el intervalo óptimo de operación para digestión anaerobia.

Se observó que la mayor presencia de ácidos orgánicos se presentó en ARC principalmente de ácido fórmico (31.5 a 51.7 mg/L), ácido isobutírico (20.2 a 31.5 mg/L) y de ácido propiónico y butírico (36 mg/L), en el caso del ácido láctico, la

concentración alcanzó los 11.2 mg/L. En el caso de ARR todos los ácidos orgánicos se mantuvieron por debajo de 0.75 mg/L. ARM presentó una concentración de ácido láctico de 2.2 a 9 mg/L, en el caso de los ácidos fórmico, propiónico, butírico y valérico presentaron concentraciones entre 22.5 a 74.3 mg/L.

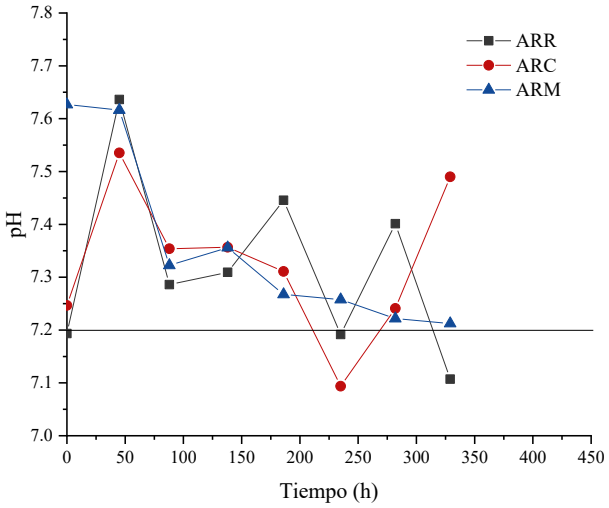


Figura 2. Comportamiento de pH durante la prueba de BMP.

D. Calidad de biogás

La calidad del biogás para los tres sustratos se muestra en la Figura 3, el mayor contenido de metano fue de 30 y 40%. El contenido promedio de CH_4 en el biogás fue entre 18 y 24%. La cantidad de metano producida está relacionada con la naturaleza de los sustratos de acuerdo al índice de DQO/TOC (%CH_4= 18.75*DQO/TOC) que indica el valor teórico para cada sustrato. En el caso de ARR es de 31.39%, para ARC es de 41.71 y de 25.44 en el caso de ARM.

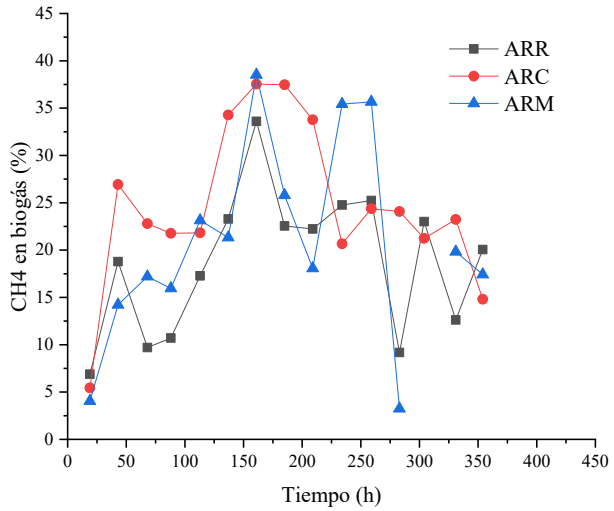


Figura 3. Calidad de biogás (contenido de CH4).

E. Evaluación del BMP y modelo de Gompertz para BMP

La Tabla 3 presenta los rendimientos de producción de metano para los tres sustratos después de 16 días. ARM presenta los mayores rendimientos a consecuencia de la sinergia de las características fisicoquímicas de ARR y ARC y un mejor desempeño del proceso de digestión anaerobia.

Tabla 3. Rendimientos de producción de CH_4.

Parámetro	ARR	ARC	ARM
NmL CH_4/g $DQO_{añadida}$	61.75 ± 10	43.54 ± 7.92	87.8 ± 9.7
NmL CH_4/g $SVT_{añadido}$	119.8 ± 19.4	80.59 ± 14.6	133.8 ± 14.7
NmL CH_4/g $DQO_{removida}$	76.48 ± 5.18	50.18 ± 8.5	117 ± 2.01
NmL CH_4/g $SVT_{removido}$	131 ± 109	87.51 ± 13.5	239.9 ± 78.1

La Figura 4 muestra el ajuste de los datos experimentales del BMP con el modelo de Gompertz. En los tres casos evaluados, no se observó una fase de retardo de producción de CH_4 al inicio del proceso, en el caso de la velocidad de producción fue mayor para ARC y en cuanto al ajuste del modelo respecto al experimental ARC y ARM obtuvieron un valor de 0.96 en cuanto a la R^2 y de 0.94 para ARR.

Los parámetros del modelo de Gompertz se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Parámetros de modelo de Gompertz

Sustrato	λ (h)	Hmax (NmL CH_4/g $SVT_{añadido}$)	Rmax (NmL CH_4/h)	R^2
ARR	0	84.42	0.61	0.94
ARC	0	108.21	1.65	0.96
ARM	0	130.84	0.82	0.96

F. Potencial de generación teórica de energía eléctrica

Finalmente se determinó el potencial teórico de generación de energía eléctrica para cada sustrato a partir del BMP como NmL/g $DQO_{removida}$ y la eficiencia de remoción de DQO con el valor teórico de 5.14 KWh/kg CH_4 [7]. En el caso de ARR se obtuvo un valor de 247.01 KWH/kg $DQO_{removida}$, mientras que para ARC fue de 162.06 KWh/kg $DQO_{removida}$, en el caso de ARM el potencial teórico de generación de energía eléctrica fue de 377.88 KWh/kg $DQO_{removida}$. Se concluye que el agua residual proveniente de la transformación de carne puede considerarse como potencial fuente de energía eléctrica de acuerdo a los valores reportados por la Secretaria de Energía en 2017 (2103.99 KWh/habitante).

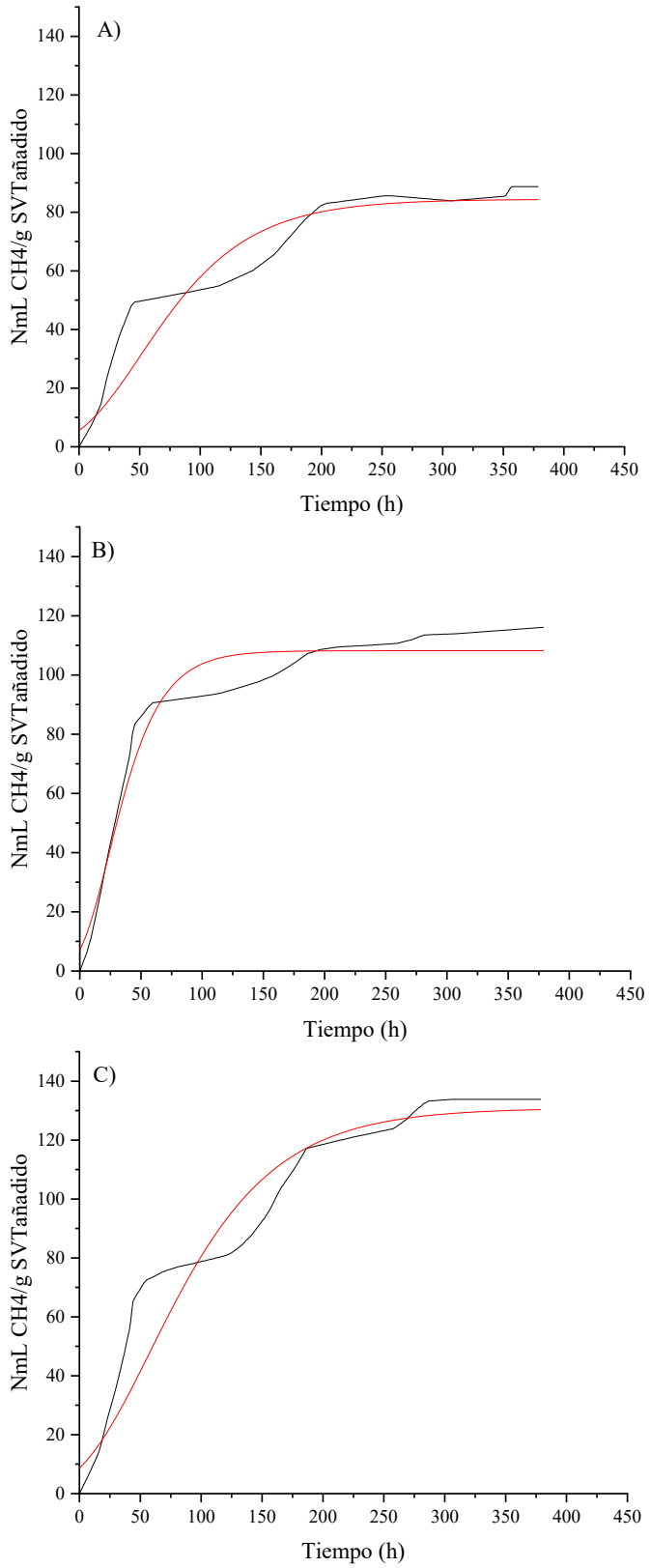


Figura 4. Modelo cinético de Gompertz y BMP experimental para los tres sutratos, A) ARR, B) ARC, C) ARM. (—) Gompertz (--) Experimental

IV. Conclusiones

Durante el proceso de digestión anaerobia, el comportamiento del pH fue similar para los tres sustratos evaluados y manteniéndose estable en el intervalo de 7.2 a 7.5. En cuanto a la presencia de ácidos orgánicos, el ARC presentó principalmente ácido butírico, isobutírico, propiónico y fórmico, ARM ácido butírico, propiónico, fórmico además de ácido valérico.

La remoción de materia orgánica en los tres casos fue de aproximadamente 80% en el caso de la DQO en el caso de SVT la remoción fue de 79, 91 y 59% para ARR, ARC y ARM. Los mayores rendimientos de metano fueron para el ARM probablemente a la sinergia entre ARR y ARC que mejora el tratamiento y la generación de biogás.

La calidad de biogás en promedio fue de 18 a 24%, lo cual está fuertemente relacionado con la naturaleza del sustrato.

Los valores de la cinética de producción de metano se ajustaron al modelo de Gompertz de acuerdo a los valores obtenidos en R^2 de 0.96 para ARC y ARM y de 0.94 para ARR.

De acuerdo al potencial teórico de generación de energía eléctrica para cada sustrato calculado a partir del BMP y la eficiencia de remoción de DQO con el valor teórico de 5.14 KWh/kg CH_4, el agua residual proveniente de la transformación de carne puede considerarse como potencial fuente de energía eléctrica teniendo una producción teórica de 247.01 KWH/kg $DQO_{removida}$ para ARR, mientras que para ARC fue de 162.06 KWh/kg $DQO_{removida}$, en el caso de ARM el potencial teórico de generación de energía eléctrica fue de 377.88 KWh/kg $DQO_{removida}$.

Referencias

[1] W. J. Guerrero-Rodríguez, P. Castilla-Hernández, K. N. Cárdenas-Medina, C. A. Gómez-Aldapa, and J. Castro-Rosas, "Degradación anaerobia de dos tipos de lactosuero en reactores UASB," *Tecnol. Química*, vol. XXXII, no. August 2017, pp. 99–106, 2012.

[2] C. F. Bustillo-Lecompte and M. Mehrvar, "Slaughterhouse wastewater characteristics , treatment , and management in the meat processing industry : A review on trends and advances," *J. Environ. Manage.*, vol. 161, pp. 287–302, 2015.

[3] A. López-López, R. Vallejo-Rodríguez, and D. C. Méndez-Romero, "Evaluation of a combined anaerobic and aerobic system for the treatment of slaughterhouse wastewater," *Environ. Technol.*, vol. 31, pp. 319–326, 2010.

[4] I. Cervantes Cervantes, A. Vazquez Luna, and R. Díaz Sobac, "Biorremoción de DQO en agua residual de rastro," in *Asociación Mesoamericana de Ecotoxicología y Química Ambiental*, 2006.

[5] L. Romero-Ortiz, F. Ramírez-Vives, C. Álvarez-Silva, and M. G. Mirana-Arce, "Uso de hidrófitas y un sistema anaerobio para el tratamiento de agua residual de rastro 2," *Polibotánica*, vol. 31, pp. 157–167, 2011.

[6] E. Padilla-Gasca, A. López-López, and J. Gallardo-Valdez, "Evaluation of Stability Factors in the Anaerobic Treatment of Slaughterhouse Wastewater," *Bioremediation Biodegrad.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–5, 2011.

[7] S. K. Khanal, *Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production Principles and Applications*. Blackwell, 2008.

[8] W. E. Federation, *APHA-AWWA-WEF: Standard methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Assn-American Waste Works Assn-Water Environment Federation, Washington DC, 1998.

[9] I. Angelidaki *et al.*, "Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: A proposed protocol for batch assays," *Water Sci. Technol.*, vol. 59, no. 5, pp. 927–934, 2009.

Mejora de la capacidad de eliminación de contaminantes de un biofiltro de lecho escurrido utilizando sistemas de control

[a,*] *W. C. Bonilla-Blancas*, [a]*M. E. Servín-Trejo*
[a] Departamento de Ingeniería Mecánica, Mecatrónica e Industrial
Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
Ecatepec de Morelos, Edo. De México, MÉXICO
* wcbonilla@tese.edu.mx

***Resumen*— La búsqueda de nuevas fuentes de energías sustentables como el biogás ha originado que se intensifique su aprovechamiento, este recurso puede contener cantidades importantes de compuestos como el sulfuro de hidrogeno, dióxido de carbono y amoniaco. Si el biogás se usa sin un tratamiento de remoción de contaminantes puede dañar o reducir significativamente la vida útil de los equipos. En la actualidad se cuenta con distintas alternativas para el tratamiento, dentro de estas se cuenta con los biofiltros de lecho escurrido que utilizan microorganismos especializados para reducir los contaminantes, sin embargo, uno de los problemas con esta tecnología reside en las limitaciones por la resistencia de la transferencia de masa entre fases continuas adyacentes para lograr capacidades de eliminación altas.**

La manipulación de las variables físicas como las velocidades de líquido, gas, pH, área de transferencia y cantidad de humedad en el lecho empacado mediante la implementación de sistemas de control busca una mejora en el proceso de la transferencia de los contaminantes entre las fases continuas, mejorando así las condiciones de crecimiento y desempeño de los microorganismos. En este trabajo presenta la implementación sistemas de control on-off, y proporcional integral derivativo para la optimización del proceso de tratamiento.

Keywords: Biofiltración, control, contaminantes.

Introducción

A. Tipos de fuentes de energía.

Las fuentes de energía se dividen principalmente en dos vertientes: renovables y no renovables. Dentro de las no renovables se encuentran las de mayor uso actualmente, que son los hidrocarburos y sus derivados, sin embargo, no siempre ha sido así, la obtención de energía para las diversas actividades cotidianas alrededor del mundo ha evolucionado con el tiempo, debido principalmente al agotamiento de recursos naturales como la madera, el carbón y el petróleo. Así mismo, con los avances tecnológicos se ha podido incursionar en las energías renovables, como los biocombustibles, energía mareomotriz, energía solar y la energía eólica. En la *Fig. 1* se muestra un diagrama en el cual se hace la división de los tipos de energías[1].

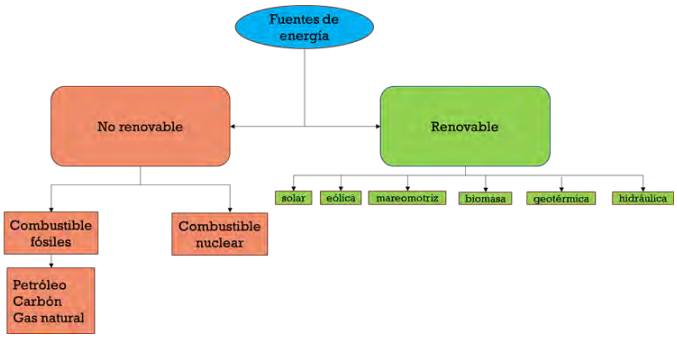


Fig. 1. División de fuentes de energía.

A finales del siglo XIX la madera era el principal recurso energético utilizado para cocinar y para calefacción, posteriormente se implementó el carbón mineral que por alrededor de 75 años fue la principal fuente de recurso natural energético para finalmente ser sustituido por los hidrocarburos, los cuales hasta la fecha son utilizados para la generación de energía eléctrica al igual que para uso doméstico, hablando del gas natural y derivados del petróleo, mientras la energía nuclear tuvo lugar a mediados del siglo XX y hasta la fecha, sin embargo, su perspectiva de uso no es favorable debido a diferentes factores como los desechos que genera y los riesgos que presentan, por lo cual, en la actualidad la visión prometedora para la obtención de energía está en las fuentes de energía renovables, impulsadas por el agotamiento de los recursos naturales utilizados como fuente de energía así como los beneficios ambientales e incentivos socioeconómicos que se obtienen al utilizar las fuentes renovables [1][2][3]. En la *Fig. 2* se muestra la evolución de las fuentes de energía en una línea de tiempo, desde el uso para actividades domésticas como cocinar o tener una fuente de calor, hasta la prospectiva al año 2050 para la generación de energía eléctrica.

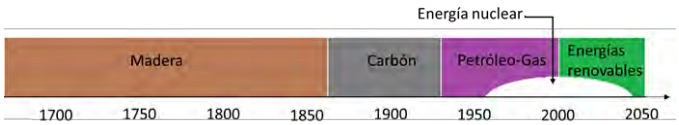


Fig. 2. Evolución de las fuentes de energía.

B. Perspectiva de las energías renovables.

En la actualidad, el desarrollo de un país va ligado a su sector energético por la relación que tiene el producto interno bruto y la demanda energética. Por lo cual la generación de energía es un punto crítico a nivel mundial, sumado a esto la problemática ambiental con la generación eléctrica mediante los recursos naturales no renovables y la cantidad finita que se tiene de estos[4], provoca que se promuevan y estimulen los proyectos para generación de energía eléctrica que disminuyan o erradiquen las emisiones de compuestos o desechos dañinos para el medio ambiente. Bajo este contexto, las tecnologías para aumentar la eficiencia energética o las energías renovables tienen un panorama mundial bastante favorable para el futuro[3].

Realizando un análisis sobre la evolución de la demanda energética, producción y costos, se puede inferir la necesidad de encontrar una opción energética que reduzca los costos de producción, además la teoría conocida como "hubbert peak" [4] menciona que el petróleo por ser un recurso no renovable tiene reservas finitas, por lo tanto, a medida que se agotan estas reservas el costo del petróleo aumenta. En la *Fig. 3,* se muestra de manera gráfica la teoría de hubbert peak, en esta teoría al entrar en curva en declive se menciona que el precio del petróleo y sus derivados se dispararan una vez alcanzado el pico donde la producción haya sobrepasado las reservas, por lo cual la producción de energía será cada vez más costosa para finalmente consumir todo el recurso y no tener más producción de esta forma[4]. Gracias a esto las energías renovables comienzan a tener mayor importancia en desarrollo y aplicación, así mismo se debe investigar aquellas energías renovables que puedan adaptarse a la tecnología actual, es decir que la energía pueda adaptarse a las máquinas y su requerimiento energético.

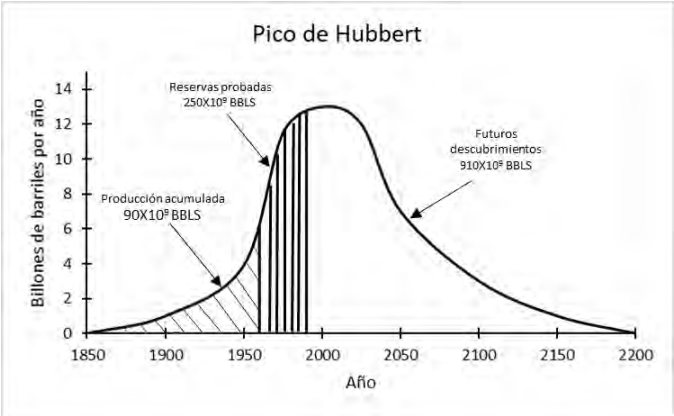


Fig. 4. Teoría del pico de hubbert de manera gráfica.

C. Biocombustibles.

Una de las fuentes prometedoras para la transición al uso en mayor proporción de las energías renovables son los biocombustibles, se denomina biocombustible a todo combustible obtenido de biomasa, la biomasa en su más aceptada definición se considera como material orgánico con origen de un proceso biológico de organismos recientemente vivos, por esto último los combustibles fósiles no pueden ser incluidos en este término ya que aunque tengan un origen de un proceso biológico este fue en épocas remotas. Así que los biocombustibles son derivados de una planta, un animal, o los productos y desechos que ambos puedan tener[5][6].

Los biocombustibles se encuentran en estado sólido, líquido o gaseoso y son obtenidos mediante procesos mecánicos, termoquímicos, extractivos o biotecnológicos. Dentro de los biocombustibles solidos se encuentran: paja, leña sin procesar, triturados finos, carbón vegetal y comprimidos de estos, los procesos para la obtención de este tipo son mecánicos o termoquímicos, como son la pirolisis, astillado, trituración o compactación. Los de estado líquido se obtienen mediante procesos termoquímicos, biotecnológicos o extractivos, de los cuales se destacan pirolisis, fermentación y extracción físico-química, empleadas para obtener aceites, etanol, esteres e hidrocarburos. Por último los biocombustibles gaseosos ocupan procesos termoquímicos, biotecnológicos o ambos, dentro de esta división de los biocombustibles se encuentra el biogás y tiene un mayor potencial para su generación dentro de los biocombustibles debido a que se ha estado produciendo de manera natural en mundo mediante la descomposición de los desechos y actualmente es captado de lugares que se tiene en todo asentamiento humano como los vertederos de basura o las zonas ganaderas[6][7].

D. Biogás.

El biogás es una mezcla mayoritariamente de metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2), cuando el biogás tiene una concentración de metano mayor a 45% se vuelve inflamable, por esta cualidad el físico italiano Alessandro Volta logro identificarlo a finales del siglo XVII en las burbujas que emergían en un pantano[8]. El biogás comenzó su auge durante la segunda guerra mundial por la escasez de combustible, posteriormente en la década de los 60 su producción en india le dio un impulso para impactar ambiental y energéticamente ya que fue generado de los desechos bovinos y además de un biocombustible obtenían abono biológico para sus tierras. Posteriormente china implemento la producción de biogás mediante programas de construcción de digestores[9]. Actualmente se realiza la producción y captación del biogás en vertederos de basura, digestores aerobios y anaerobios, aprovechando de esta manera los desecho urbanos y animales. Así mismo, el uso del biogás es implementado tanto a nivel doméstico como industrial debido a su contenido energético que va de 6 a 6.5 kW h/m^3 con una concentración de metano del 55% al 70%, bióxido de carbono de 30% al 45%, vapor de agua de 2% a 7%, concentraciones menores al 2% de nitrógeno, oxigeno e hidrogeno y de 20 a 20,000 ppm de sulfuro de hidrogeno. Las concentraciones de los diferentes elementos que componen el biogás varían según la materia orgánica de donde proviene[9][10][11].

Los requerimientos para el uso del biogás en las tecnologías actuales que funcionan con gas natural es equiparar el contenido energético, el gas natural tiene un contenido energético de 8 a 12 kW h/m^3 por lo que se debe tener un proceso para que el biogás alcance estos niveles además de eliminar componentes que puedan llegar a dañar los equipos. Para el uso del biogás como sustituto del gas natural se han desarrollado diversas tecnologías para lograr dicha meta, la

cual se conoce como enriquecimiento de biogás[10][12][9][13].

E. Tecnologías para enriquecimiento de biogás.

Los tratamientos para la purificación de biogás han evolucionado a la par con la tecnología, lo que ha permitido alcanzar mejores eficiencias en los procesos de remoción de contaminantes adaptando alguna técnica a cada caso particular dependiendo de las características del gas a purificar (flujo, temperatura, composición, presión, etc)[14] y los contaminantes que se deseen retirar (solubilidad, toxicidad, corrosividad, combustibilidad, biodegradabilidad, etc.)[15]. La división de estos métodos puede darse en dos principales tecnologías siendo las físico-químicas y las biológicas[16]. En la *Fig. 4* se muestran los rangos de aplicación de las diferentes tecnologías para remoción de contaminantes orgánicos volátiles en efluentes gaseosos dependiendo del flujo a purificar y la concentración de contaminantes.

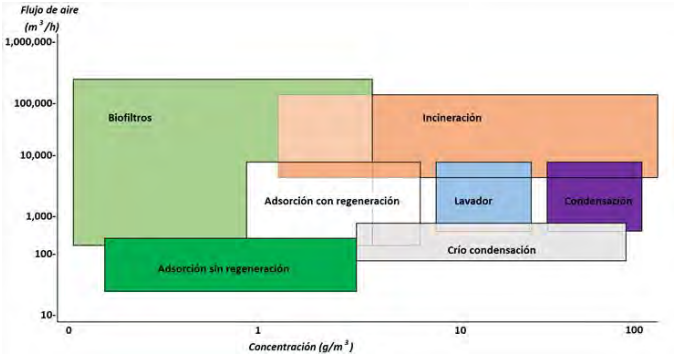


Fig. 5. Rangos de aplicación de tecnologías de purificación.

F. Tecnologías biológicas.

La Biofiltración se define como todo proceso biológico utilizado para el control o tratamiento de compuestos volátiles orgánicos e inorgánicos presentes en la fase gaseosa. En la biofiltración, los microorganismos son los responsables de la remoción biológica de los contaminantes[17], estos realizan trabajo de forma continua y el sustrato (gas) que los alimenta es degradado en componentes con mayor simplicidad[14][18][19].

Hay diferentes tipos de biofiltros, pudiéndose dividir en abierto y cerrados, de los cuales el enfoque será en los cerrados los que a su vez tiene una subdivisión en tres: biofiltros (BF), biofiltro de lecho escurrido (BLE) y biolavador. Esta clasificación se basa en las condiciones en las que se encuentran los microorganismos en el sistema y del patrón de flujo de la fase acuosa[18].

1) Biofiltro

Los biofiltros, constan de un lecho empacado que se conoce como material de soporte y que puede ser sintético u orgánico, que sirve como soporte para los microorganismos y en el caso de los empaques orgánicos como fuente de nutrientes para el crecimiento microbiano. Ejemplos de materiales de empaque utilizados en este tipo de filtros son: rocas porosas, tierra de diatomeas, perlita, tierra, trozos de maderas, diferentes tipos de compostas, residuos orgánicos tales como cáscaras de cacahuate, de arroz o de coco, cortezas de pino, fibra de caña de azúcar, entre otros. El principio de los biofiltros consiste en hacer pasar la corriente gaseosa que contiene al contaminante a través del lecho en donde los contaminantes son degradados por los microorganismos[16].

2) Biofiltro de lecho escurrido.

En los filtros de escurrimiento los procesos de absorción de gases y regeneración de la fase líquida ocurren simultáneamente. Generalmente consisten en columnas empacadas con material que permite el desarrollo de una película microbiana que favorece el aumento de la densidad celular volumétrica. Por lo general el área específica del empaque (área de contacto por unidad de volumen de columna) es relativamente baja (100 a 300 m^2/m^3) y se prefieren volúmenes vacíos altos (90 a 95%) para minimizar la caída de presión en la columna y el riesgo de que el espacio vacío sea obstruido por el crecimiento microbiano. En los filtros de escurrimiento se alcanzan valores de densidad de microorganismos de hasta 60 kg SST m^{-3} (sólidos suspendidos totales) lo que incrementa sensiblemente la eficiencia de remoción volumétrica. Estos equipos son muy recomendados cuando los compuestos de oxidación no son volátiles y se acumulan en la fase líquida. Éste es el caso de los sulfatos, nitratos y cloruros, que además de disminuir el pH durante la degradación, son inhibitorios para los microorganismos en concentraciones elevadas[19].

3) Biolavador

Los biolavadores consisten de un compartimiento en donde se lleva a cabo la absorción y el reactor biológico de regeneración. En el compartimiento de absorción los contaminantes se transfieren a un medio acuoso hasta condiciones cercanas a la saturación. El líquido se recircula al reactor biológico en donde se lleva a cabo la oxidación por microorganismos libres o inmovilizados. En casos en los que las concentraciones de contaminante son elevadas, se puede agregar aire no contaminado para completar la oxidación. Una vez reducida la concentración del contaminante en el líquido éste es reciclado al compartimiento de absorción El líquido contiene nutrientes inorgánicos que sostienen una población microbiana estable. Las densidades celulares son menores que en los filtros de escurrimiento[18].

G. Opciones de mejora para los sistemas de biofiltro de lecho escurrido.

Una parte importante para mejorar el desempeño de los biofiltros es el material de soporte, ya que dependiendo de sus características puede incrementar la eficiencia de remoción de contaminantes al aumentar el área de contacto entre los microorganismos y el gas contaminado, reducir las pérdidas de presión, evitar el efecto de taponamiento y mantener un porcentaje de humedad. Los tipos de empaques también han evolucionado, han pasado de material orgánico a material inorgánico para mejorar dichas características, dentro de los materiales orgánicos se encuentra la composta, la turba, derivados de la madera y suelos, lo cual con la evolución de los materiales se ha llegado a usar como soporte canicas, esponja de poliuretano, anillos pall, anillos kaldness, anillos de Copolímero aleatorio de polipropileno, etc. [15][20][16][18].

1) Variables físicas predominantes

Los sistemas de biofiltración realizan su proceso con organismos biológicos, los cuales son afectados en su desarrollo y función de remoción de contenientes por las condiciones del medio en el que se encuentran, se han realizado estudios para determinar las variables que tienen un impacto directo sobre la microbiología, dichos estudios han determinado las variables físicas que promueven el desarrollo y reproducción tales como la temperatura, humedad, pH, oxigenación y la presencia de sustrato para satisfacer las necesidades de nutrición[16][9]. Por estas razones para el diseño y desarrollo de un sistema de biofiltración se debe tener especial cuidado en las variables que afecten el tipo de microorganismo que se implementa.

2) Instrumentación

Como parte de la evolución de los biofiltros se ha implementado la instrumentación para ayudar a obtener valores puntuales de diferentes variables que se tienen dentro del sistema de biofiltración, lo cual se realiza mediante sensores específicos, dependiendo del estudio a realizar. En la actualidad se tiene un amplio catálogo de sensores para adecuarlos a los requerimientos, en los biofiltros los sensores con mayor implementación según reportes y artículos son los de presión, temperatura, caudal, pH, humedad, nivel y detectores de componentes químicos[21][18][22].

3) Control

El control de procesos nació de la necesidad de perfeccionar las distintas actividades en las que se requiere mantener una variable de salida de manera estable, sin importar las perturbaciones que se tengan del exterior [18], es por ello que con la evolución y mejor comprensión de la actividad microbiana dentro del biofiltro se optó por incorporar controles a los sistemas de biofiltración [20].

La implementación de un control es uno de los pasos para mejorar el proceso de biofiltración ya que un objetivo del control es la optimización de un proceso, con la instrumentación previa necesaria, un buen control aplicado a un biofiltro es capaz de incrementar la eficiencia[23]. Los tipos de control básico son los ON-OFF, proporcional (P), proporcional integra (PI), proporcional derivativo (PD) y proporcional integral derivativo (PID), teniendo cada uno su tiempo para alcanzar el estado estable y su variación con respecto al punto en que se debe mantener una variable, a este punto se le conoce como set point. Cada sistema de control tiene su complejidad siendo el más sencillo un control ON-OFF el de mayor complejidad un PID.

II. ANTECEDENTES

Los primeros reportes del uso de los sistemas de biofiltración datan de 1923 y se utilizaron en la depuración del aire contaminado por ácido sulfhídrico procedente de una depuradora de agua. Éstos fueron sistemas abiertos en los que se empleaba suelo poroso como soporte, se hacían huecos en el suelo y se colocaba un sistema de tubos perforados en la base que dejaban pasar aire a través del suelo[18]. La técnica fue evolucionando hasta que a partir de la década de los 70 se pudieron aplicar para cargas de contaminante con mayores concentraciones. Fue en la década de los 80 que el estudio y conocimiento de la técnica tomo fuerza y se desarrollaron sistemas cerrados, algunos con sistemas de control computarizados y empleando medios filtrantes inorgánicos novedosos, tales como el carbón activado granular, el poliestireno y las cerámicas. A mediados de esa década se publican también diferentes modelos matemáticos que permiten optimizar y comprender mejor los sistemas de biofiltración. Posteriormente, a nivel laboratorio, el estudio de la biofiltración permitió hacer de ésta una tecnología versátil para el control de diversos compuestos volátiles, como son los compuestos halogenados, no halogenados, alifáticos, aromáticos y compuestos que contienen azufre[9].

Un factor que ha ayudado en el aumento de la eficiencia de la técnica de biofiltración en los biofiltros cerrados es la adecuación de sistemas de control, pudiendo así llevar a cabo estudios para determinar las condiciones adecuadas para realizar una biofiltración con mayor capacidad para la eliminación de los componentes no deseados y poder determinar los factores físicos que impactan en ellos[22].

En la actualidad existen diversos estudios con relación a los biofiltros, en los cuales se investigó como mejorar el proceso cambiando el material de relleno (lecho empacado), introduciendo algún compuesto adicional como carbón activado, nitrógeno, partículas de vidrio o compuestos ricos en carbonato de calcio. Se han determinado los factores físicos que afectan la eficiencia de un biofiltro, entre estos se encuentra la temperatura, la presión, humedad, pH, oxigenación, concentración y tiempo de residencia dentro del biofiltro. Se han determinado parámetros para algunas variables como la temperatura entre 25° y 50°C, pH>3 y humedad en el lecho empacado oscilando en el 50%. Realizando una revisión bibliográfica con respecto a los sistemas de control que tienen los biofiltros, no se encuentra una investigación directa al control de los biofiltros, sin embargo, se han usado por separado controles de: temperatura, presión, concentración de compuestos y pH [24][25][17].

III. MATERIALES Y METODOS

1) Sistema experimental

El sistema experimental consiste en una columna de 55.5 cm de altura de los cuales 26.5 cm son del lecho empacado, la columna está construida en PVC transparente con un diámetro interno de 5.08 cm. La circulación de la fase líquido y gas se realiza a contracorriente para evitar problemas de caídas de la humedad. En la *Fig. 5* se muestra una vista de manera lateral del biofiltro y en la tabla 1 se muestran los componentes.

El biofiltro en vacío tiene un volumen total interno de1090 cm^3, siendo 300 cm^3 del reservorio inferior, 550 cm^3 del parte central en donde se encontrará el empaque y 240 cm^3 en la parte superior. El espacio del lecho se rellenó con cubos de espuma de poliuretano y se determinó el espacio libre de 530 cm^3 y 20 cm^3 ocupado por la esponja de poliuretano.

2) Instrumentación del sistema

El sistema cuenta con dos sensores de temperatura (LM35, Texas instruments, USA), sensor de humedad (china), sensor de pH (alpha PH 190, EUTECH INSTRUMENTS, USA), sensor de oxígeno disuelto (alpha-DO2000PP, EUTECH

INSTRUMENTS, USA) y un analizador de gas (ultramat, 23 Siemens, Alemania) para analizar la composición del gas a la entrada y salida del biofiltro.

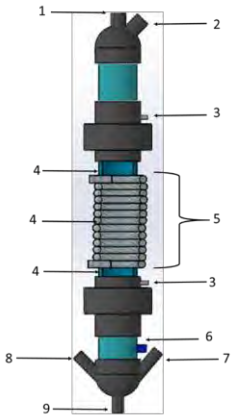


Fig. 5. Sistema experimental de biofiltración.

Tabla 1 Componentes del biofiltro

No de componente	Descripción
1	Entrada de fluido (nutriente y humedad)
2	Salida de biogás enriquecido
3	Sensor de temperatura
4	Sensor de humedad
5	Enchaquetado para control de temperatura
6	Entrada de biogás
7	Puerto para sonda para pH
8	Puerto de sonda para Oxígeno disuelto
9	Salida de fluido

Así mismo, cuenta con actuadores los cuales son: bomba de agua (1-AA-MD, little giant, Franklin Electric, USA), resistencia de inmersión (china) y compresor de aire (CRAFTMAN, USA). Con esta instrumentación, el sistema tiene lo necesario para aplicar el control a las variables consideradas para este estudio. El dispositivo designado para realizar el control, recolectar y almacenar los datos que sean captados con la instrumentación es la tarjeta de adquisición de datos marca LabJack U3-LV (Colorado, USA) junto con el complemento Terminal Board CB15 (Colorado, USA). Conectado a una computadora la cual se encarga de desplegar el HMI (interfaz humano-maquina) mediante el software DAQFactory (Azoetech, Oregon, USA).

3) *Control aplicado al sistema experimental*

Para este trabajo se realizan dos tipos de control multivariable, un ON-OFF y un PID. El control se aplicó a lazo cerrado en las variables pH, temperatura y humedad, ambos controles se realizaron con el software DAQFactory que funciona como sistema de supervisión control y adquisición de datos (SCADA por sus siglas en ingles). Para el caso del control ON-OFF se realizó un algoritmo dentro del software el cual fija un punto de referencia (set point), el sistema encendió y apago los actuadores para mantener la variable a controlar dentro del rango de tolerancia. Para el control PID se tiene una librería precargada en DAQFactory lo que facilita el diseño, dicha librería realiza un control PID dejando al usuario establecer las constantes KP, Td y Ti. El sistema de control de la librería responde a la ecuación teórica para control PID, así mismo, los controles se realizaron bajo el diagrama de bloques mostrado en la *Fig. 6*.

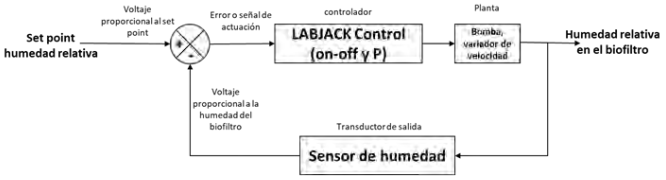


Fig. 6. Diagrama de control PID.

IV. Resultados y discusion

1) *Interfaz Humano Maquina (HMI).*

Un resultado medular del proyecto se basa en el interfaz humano máquina que entra dentro de los sistemas SCADA, fue diseñado de manera agradable al usuario para poder monitorear y controlar el proceso de manera entendible. En la *Fig. 7.* se muestra en HMI para el control ON-OFF y en la *Fig. 8* el HMI para el control PID.

Fig. 7. HMI del control ON-OFF

El HMI del control ON-OFF cuenta con 5 botones para activar las rutinas con las que se cuentan las cuales de izquierda a derecha en la *Fig. 7* son: rutina de control de humedad (Fig 8 y 9), rutina de control de temperatura (Fig. 10), una rutina para activar la circulación de gas en el sistema, rutina de adquisición de datos para almacenar un archivo en el ordenador con los valores de las variables que se miden en los canales creados y por ultimo un botón de paro de emergencia para cualquier situación fuera de control o falla del sistema físico, este último cuenta con un indicador en la parte inferior de los botones y superior a la gráfica el cual cuando es activado el paro de emergencia aparece en rojo y cuando no está activo no se visualiza en la HMI. En la gráfica mostrada en la figura 14 mostrada como el punto 3 se visualiza la variación de temperatura y las humedades 1, 2 y 3 siendo 1 la humedad inferior registrada en el empaque, 2 la humedad a una altura media del empaque y 3 en la parte superior del empaque. Así mismo se muestra el color con el cual se muestra cada variable en la gráfica y de lado derecho a ella se muestra de manera numérica la humedad promedio y temperatura. En la tabla 2 se

realiza una relación de cada número en la Fig. 7 con el componente que muestra.

Tabla 2. Descripción de interfaz ON-OFF

Número	Componente
1	Botones para activar secuencias (control de humedad, control de temperatura, flujo de gas, adquisición de datos y paro de emergencia)
2	Indicador de activación de paro de emergencia
3	Grafica para humedad y temperatura respectivamente
4	Canales creados
5	Secuencias o rutinas creadas

En la *Fig. 8* se muestra el interfaz humano maquina creado para utilizar el control PID, el interfaz consta de 4 indicadores angulares, 5 botones y 3 leds indicadores. En los indicadores angulares se muestra la carga eléctrica (en porcentaje de 0 a 100) que es proporcionada a la resistencia y a la bomba respectivamente, en los otros 2 se muestra la temperatura en un rango de 0 a 50 ºC y la humedad en porcentaje de 0 a 100. El botón de flujo de gas se representa en forma de válvula la cual al presionarse y abrir la válvula cambia de color (rojo indica cerrado y verde abierta), los botones para activar el control de humedad, temperatura y la secuencia de adquisición de datos se muestran activos cuando el led a su lado derecho se ilumina y desactivo cuando el led se apaga. El paro de emergencia al estar activo muestra un mensaje igual al que tiene el interfaz del control ON-OFF *Fig. 7* y al estar inactivo no manda mensaje como se ve en la *Fig. 8*. En la tabla 3 se muestra la descripción de cada componente mostrado en relación con la *Fig. 8*.

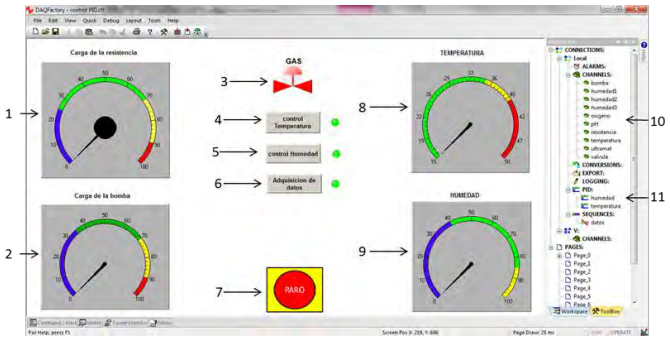


Fig. 8. HMI del control PID

Tabla 2. Descripción de interfaz PID

Número	Componente
1	Indicador de carga eléctrica a resistencia
2	Indicador de carga eléctrica a la bomba
3	Botón para activar válvula de paso de gas
4	Botón para activar control de temperatura
5	Botón para activar control de humedad
6	Botón para activar secuencia de adquisición de datos
7	Botón de paro de emergencia
8	Indicador de temperatura
9	Indicador de humedad
10	Canales creados
11	Secuencias

2) Secuencia de control ON-OFF

El control ON-OFF se realiza bajo la sentencia condicional "si (expresión matemática) entonces (acciones a tomar)", el cual se introduce al software mediante lenguaje basado en C. este control se aplica para la temperatura y para la humedad, en las *Fig. 9 y 10* se muestra los códigos desarrollados para el control de temperatura y de humedad respectivamente.

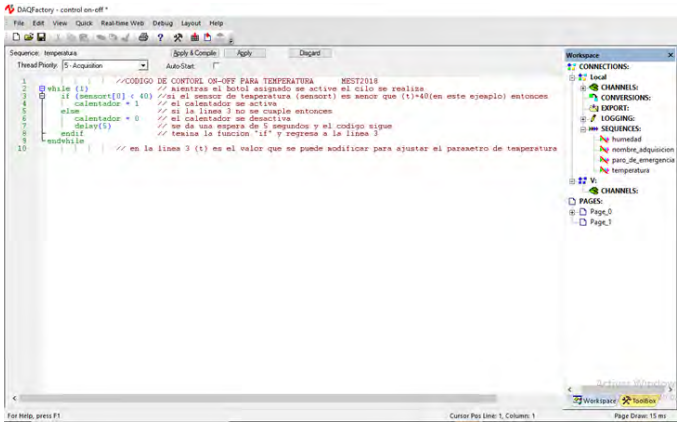


Fig. 9. Código para control ON-OFF de temperatura

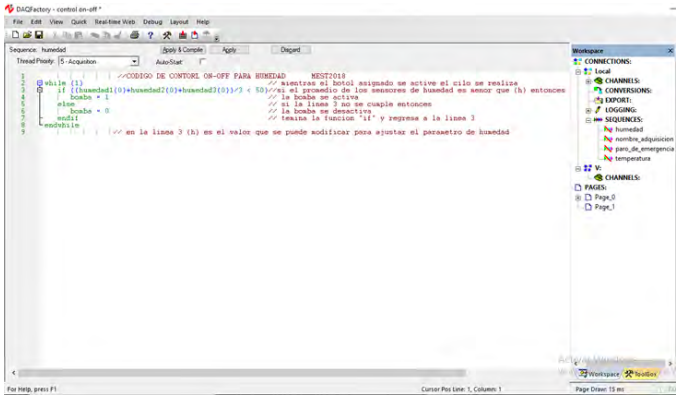


Fig. 10. Código para control ON-OFF de humedad

3) Secuencia de control PID

El control PID se realiza mediante una librería, la cual realiza el control mediante los coeficientes de Kp, Ti y Td, los cuales el usuario puede modificar para ajustar a los requerimientos del sistema. En las *Fig. 11 y 12* se muestra el modo de operar de la librería PID en este caso utilizado para el control de humedad y el de temperatura respectivamente, así como los coeficientes que se están implementando y pueden ser modificados a interés del usuario para corregir el comportamiento físico del sistema. En los canales creados se asignan las entradas y salidas del sistema, los cuales se utilizan para definir la variable de proceso y el canal de salida de la señal para realizar el control.

Tabla 3. Descripción de la librería PID

Número	Descripción
1	Variable de proceso
2	Set point
3	Canal de salida de la señal
4	Ganancia proporcional
5	Ganancia integral
6	Ganancia derivativa

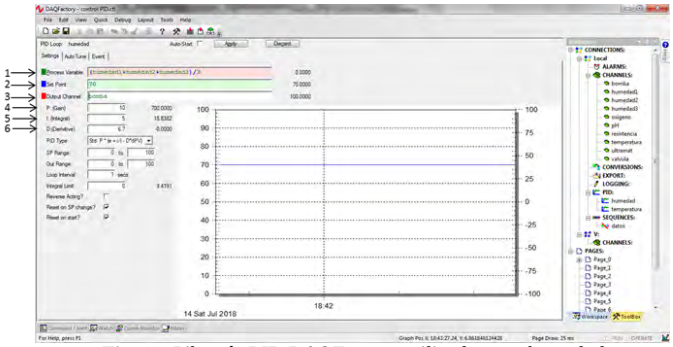


Fig. 11. Librería PID DAQFactory utilizado para humedad

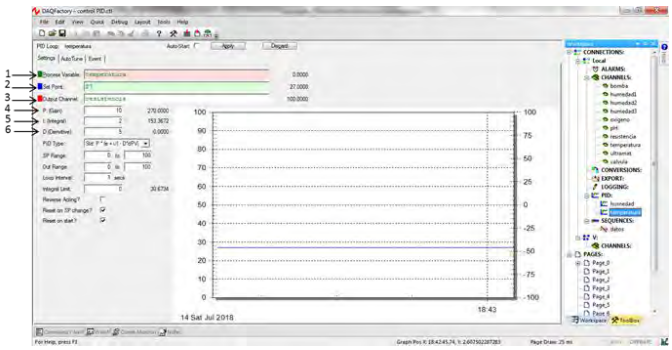


Fig. 12. Librería PID DAQFactory utilizado para la temperatura

Los canales creados se asignan las entradas y salidas del sistema, los cuales se utilizan para definir la variable de proceso y el canal de salida de la señal para realizar el control.

V. CONCLUSIONES

El control aplicado desarrollado en este proyecto puede ser adaptado fácilmente a cualquier sistema de biofiltración de lecho escurrido con la finalidad de mantener la humedad y temperatura en los mejores parámetros asignados por el usuario y dejarlo funcionando de manera autónoma por tiempo indefinido, así mismo la secuencia de adquisición de datos da la posibilidad de registrar todos los datos a lo largo del tiempo que se deje en operación el equipo y así poder realizar un análisis de los eventos ocurridos durante la usencia del usuario. Este es el precedente para realizar pruebas y poder definir los parámetros que mejoren el proceso de cada sistema en el cual se aplique el control desarrollado en el presente proyecto

REFERENCIAS

[1] D. Deublein and A. Steinhauser, *Biogas from waste and renewable resources: an introduction*. John Wiley & Sons, 2011.

[2] G. S. Alemán-Nava *et al.*, "Renewable energy research progress in Mexico: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 32, pp. 140–153, Apr. 2014.

[3] J. Valle-Pereña and H. Ortega-Navarro, "Prospectiva de Energías Renovables 2012-2026," *Secr. Energía*, pp. 1–156, 2012.

[4] T. Impending, W. Oil, B. Oil, and W. O. Peaked, "The Future of Oil and Hubbert ' s Peak Oil Theory," pp. 1–21, 2014.

[5] E. Salinas Callejas and V. Gasca Quezada, "Los biocmbustibles," *El Cotid.*, no. 157, pp. 75–82, 2009.

[6] E. S. Callejas and V. G. Quezada, "Los biocombustibles," *El Cotid.*, vol. 24, pp. 75–82, 2009.

[7] C. Álvarez, "Biocombustibles: desarrollo histórico-tecnológico, mercados actuales y comercio internacional," *Econ. Inf.*, no. 359, pp. 63–89, 2009.

[8] ivan corona zuñiga, "Biodigestores ok," pp. 1–69, 2007.

[9] M. T. Moreno, *Manual de biogás*. 2011.

[10] J. A. Y. R. Hoffman *et al.*, "Uso de biogás para ciclo combinado," *Growth (Lakeland)*, vol. 1, no. 30, pp. 41–50, 2007.

[11] L. Cepero, V. Savran, D. Blanco, M. R. D. Piñón, J. Suarez, and A. Palacios, "Producción de biogás y bioabonos a partir de efluentes de biodigestores," *Pastos y Forrajes*, vol. 35, no. 2, pp. 219–226, 2012.

[12] A. Petersson and A. Wellinger, "Biogas upgrading technologies–developments and innovations," *IEA Bioenergy*, p. 20, 2009.

[13] G. Para and L. A. Implementación, "U NIDAD DE P LANEACIÓN M INERO E NERGÉTICA ENERGÍAS ALTERNATIVAS Y DIFUSIÓN Documento ANC-0603-19-01," pp. 1–47, 2003.

[14] B. Morero, E. Gropelli, and E. a Campanella, "Revisión de las principales tecnologías de purificación de biogás," *Cienc. y Tecnol.*, vol. 10, pp. 187–202, 2010.

[15] W. Cuauht, B. B. Asesor, and S. R. Moiseev, "Ciencias básicas e ingeniería," 2013.

[16] F. Bolívar, *Fundamentos y casos exitosos de la biotecnología moderna*. 2004.

[17] A. D. Dorado, *Purificación y usos del biogás Purification*, no. May. 2017.

[18] L. Villén, "Diseño de un biofiltro," vol. 3, no. 2, pp. 257–259, 1992.

[19] B. Cárdenas, S. Revah, and J. Hernández, *Tratamiento biológico de compuestos orgánicos volátiles de fuentes fijas*. 2003.

[20] A. Vergara, L. Lara, N. Alarcón, and G. Aroca, "Biofiltración de aire contaminado con hidrocarburos volátiles," *XY Congr. Ing. Sanit. y Ambient. AIDIS*, pp. 2–3, 2003.

[21] F. M. Pérez, "Diseño de un sistema biológico para la eliminación de acetona y estireno en aire procedente de una industria especializada en fabricación de equipos en poliéster reforzado con fibra de vidrio.," 2012.

[22] Norman S. Nise, *sistemas de control para ingenieria*. 2013.

[23] X. Liu, H. Wang, F. Long, L. Qi, and H. Fan, "Bioresource Technology Optimizing and real-time control of biofilm formation , growth and renewal in denitrifying biofilter," vol. 209, pp. 326–332, 2016.

[24] D. Stahler, S. Ladner, and H. Jackson, "Environmental Protection," *Environ. Prot.*, vol. 0028, no. February, 2008.

[25] J. O. Valderrama, Ed., *informacion tecnologica*, 75th ed. 2002.

Obtención de la huella de carbono del proceso de producción de frijol refrito en una empresa de alimentos mediante el enfoque de análisis de ciclo de vida para aplicación de eficiencia energética

A. García Ávila[a], M.C. Monterrubio Badillo[a], I. García Sánchez*[a]
[a] Centro Mexicano para la Producción más Limpia
Instituto Politécnico Nacional
CDMX, México
*gravar.energy@gmail.com.mx

Resumen— Con la Ley General de Cambio Climático las organizaciones en México que generen 25,000 toneladas de CO_2eq o más en el transcurso de un año, se ven obligadas a reportar sus emisiones por medio del Registro Nacional de Emisiones (RENE) o en la Cedula de Operación Anual (COA). Por lo cual, el generar un inventario de emisiones (CO_2eq) ayuda a las empresas a conocer si deben o no reportar sus emisiones. Por otro lado, la aplicación de Eficiencia Energética ayuda a disminuir las emisiones de CO_2eq a fin de disminuir, por un lado, los costos de energía y, por otro, la Huella de Carbono de las empresas. La Eficiencia Energética proporciona una relación cuantitativa entre el resultado (desempeño, servicio, bienes, energía) y la entrada de energía. El objetivo del presente trabajo fue obtener la Huella de Carbono en el proceso de producción del frijol refrito de una empresa de alimentos en México usando el Análisis de Ciclo de Vida (ACV: ISO 14040) y los procesos que generan mayores emisiones de CO_2eq para su reducción en 10% aplicando Eficiencia Energética (EE PNUMA). El ACV en este trabajo se obtuvo de puerta a puerta (utilizando el software SimaPro), y la unidad funcional utilizada fue de 3 kilogramos de frijol refrito. Los principales resultados obtenidos fueron: para producir 3 kilogramos de frijol refrito se generan 0.89 kg CO_2eq, y los procesos unitarios con mayor contribución a la Huella de Carbono son el de cocción y refrigeración. La aplicación de Eficiencia Energética generó dos propuestas factibles para reducción en 10% de CO_2eq: optimizar procesos mediante programas permanentes de control del uso de la energía e implementación de modificaciones en caldera de vapor. Este trabajo busca ser un referente para futuros trabajos que fomenten el consumo de alimentos procesados con baja Huella de Carbono.

Keywords— ACV; huella; carbono; frijo; Eficiencia.

Introducción

El calentamiento global es una preocupación actual de los gobiernos, instituciones e industrias a nivel mundial; es por ello que son cada vez más los interesados en cuantificar y reducir la Huella de Carbono de sus procesos, servicios o productos. El presente trabajo es un referente para el cálculo de la Huella de Carbono (HC), así como para la aplicación de Eficiencia Energética enfocada en la parte térmica en la industria de alimentos en México.

El análisis de ciclo de vida tiene como objetivos: planificar medidas correctivas en el proceso de producción, proporcionar criterios de diseño, analizar todos los impactos medio ambientales en el proceso de producción y comparar alternativas de mejora. Para el cálculo de la Huella de Carbono se utiliza la metodología especificada en la ISO 14040:2006, la cual, al ser una metodología internacional aplicable a cualquier tipo de organización permitió replicar el estudio en otros procesos de producción de alimentos. De la mano con la norma ISO 14040:2006 se utilizó el programa SIMAPRO para la cuantificación de las emisiones de CO_2eq [1]. Además, estimar la Huella de Carbono del proceso de producción de frijol refrito ayudó a la aplicación de Eficiencia Energética (E-E PNUMA); entendiendo por Eficiencia Energética la solución que permite el uso racional de la energía a la vez que mantiene un buen nivel competitivo. Se pueden llevar acabo un sinfín de acciones para hacer un uso eficiente de la energía: uso de sistemas de iluminación más eficiente, instalar motores y bombas eléctricos de alto rendimiento en la industria, expandir los sistemas de recuperación de calor industrial, entre otros [2].

En el 2016, la producción de la industria de alimentos procesados en México fue de 111.4 mil millones de dólares, esto es el 3.9 % del PIB nacional y el 23.4% del PIB manufacturero [3]. Y, en el 2017, el 35% (1'876.65 Petajoules) corresponde al consumo industrial del total del consumo de la energía México (5'362.82 Petajoules) [4]. Es por ello, que el análisis de ciclo de vida (ISO 14040:2006) y la aplicación de la Eficiencia Energética (PNUMA E-E) se complementan y hacen un método efectivo y capaz de reducir la Huella de Carbono en una industria de alimentos procesados en México. Con esto se busca contribuir directamente a objetivos expresados en:

- Estrategia Nacional de Energía: "El uso y el suministro de la energía son esenciales para las actividades productiva de cualquier sociedad; su escasez derivaría en un obstáculo para el desarrollo de la economía. Por ello, es imperativo que el sector sea capaz de satisfacer las necesidades energéticas, identificando de manera anticipada los requerimientos asociados al crecimiento económico y promoviendo el uso eficiente de la energía" [5].
- Ley General de cambio Climático: "Promover la protección del medio ambiente, el desarrollo sustentable y el derecho a un medio ambiente sano a través de la mitigación de emisiones de carbono, es decir, reducir emisiones nacionales" [6].
- Estrategia Nacional de Cambio Climático: "Regular, fomentar, y posibilitar la instrumentación de la política nacional de cambio climático e incorporar acciones de adaptación y mitigación con un enfoque de largo plazo, sistemático, descentralizado participativo e integral" [7].

I. Metodología

El desarrollo de este proyecto se basa en la metodología integrada mostrada en la Tabla 1, así como de las tareas necesarias para obtener la Huella de Carbono del proceso de producción del frijol refrito y el desarrollo de la propuesta de reducción con el enfoque de Eficiencia Energética de acuerdo a la norma ISO 14040:2006 y el manual E-E de PNUMA. Con el fin de reducir el 10% de la Huella de Carbono del proceso de producción refrito.

Tabla 1 Metodología Integrada

Etapa	Tareas por realizar en cada etapa de la metodología
1	Tarea 1- Definir los prospectos de empresas para desarrollar proyecto Tarea 2- Elaborar cartas de colaboración Tarea 3- Definir términos de colaboración
2	Tarea 4- Definir Objetivo Tarea 5- Compromiso y participación en la empresa Tarea 6- Recabar información existente, con el fin de conocer el proceso Tarea 7- Definir alcance, unidad funcional, reglas de corte y categoría de impacto
3	Tarea 8- Determinar el sistema del producto Tarea 9- Realizar recorridos y recopilar datos de entra y salida de cada uno de los procesos unitarios Tarea 10- Cuantificar y caracterizar los datos Tarea 11- Generar indicadores de desempeño
4	Tarea 12- Evaluar cuan significativos son los impactos ambientales potenciales (Software Sima Pro) Tarea 13- Determinación (hotspots) de los procesos con mayor contribución a los GEI.
5	Tarea 14- Evaluación técnica, económica y ambiental de las opciones de Reducción de la Huella de Carbono. Tarea 15- Desarrollo de la propuesta de Reducción de la Huella de Carbono.

A. *Diagrama del proceso*

El proceso de producción de frijol refrito consta de 10 procesos unitarios: almacén, limpieza de frijol, mezcla de ingredientes, semicocción, cocción, trituración, envasado, mantener a temperatura ambiente, refrigeración y empaquetado.

La unidad funcional se definio como: "Producir 3 kg de frijol refrito envasado". Todo lo que no esta dentro de este diagrama no es causa de estudio; excluyendo otras líneas de producción dentro de la empresa, el transporte, la distribución, comercialización, venta, consumo y disposición final. Por lo cual, el alcance del presente proyecto se define como: "de puerta a puerta".

B. *Equipo de medición*

El equipo de medición utilizado fue el siguiente: analizador de redes eléctricas (FLUKE/ 434 SERIES II) para medición de tensión, corriente, potencia, factor de potencia, armónicas, medidor de flujo ultrasónico (thermo scientific/DCR7088) para medición de caudal LPM y analizador de gases de combustión (Bachara/24-7229ECA 450 NSXHC).

II. Resultados

A. *Energía eléctrica*

En la facturación eléctrica mensual se ve la evolución de la demanda, consumo, factor de potencia y costos, del año 2018.Ver Tabla 2. Se tiene un costo anual de $2'486'467 M.N. y un costo promedio mensual de $207'205.58 M.N.; el consumo total de energía eléctrica facturado en el 2018 es de 879'525 kWh y con un consumo promedio de 73'293.75 kWh/mes. Además, el promedio de la demanda máxima mensual es de 171.2 kW y el promedio del factor de potencia es de 81.1%.

Tabla 2 Facturación Eléctrica Mensual

Concepto	Cantidad
Consumo total de energía eléctrica	**879'525 kWh**
Consumo promedio de energía eléctrica	**73'293.75 kWh/mes**
Costo anual	**$2'486'467**
Costo promedio mensual	**$207'205.58**
Demanda máxima promedio	**171.2** kW
Demanda máxima	**183 kW**
Porcentaje energía consumida/energía contratada	**25 % de los 675 kW**

El consumo se estimó a partir de las mediciones realizadas, se proyecta con las horas del equipamiento encendido al día y los días laborales en el año 2018. El sistema con mayor consumo de energía es el "cámara de refrigeración" con el 55% del consumo total. Seguido del "cuarto de máquinas" con el 20% del consumo total; después de "otros" con el 19% del consumo total que incluye aquellos equipos de oficinas, luminarias, equipos de fuerza y equipos de aire acondicionado que no están dentro del estudio de este trabajo y, finalmente "Alira2" con el 6%. El

consumo total proyectado con las mediciones es de 876'000 kWh en el año 2018 y el consumo total facturado es de 879'525 kWh; siendo muy próximos los dos valores, lo que confirma la correcta medición en los tableros. Véase Fig. 1.

Fig. 1. Cosnumo de energía eleéctrica 2018

B. Energía térmica

La empresa utiliza como fuente de energía térmica Gas LP, que es abastecido por un suministrador autorizado a dos tanques con una capacidad de 4,930 litros cada uno; posteriormente es utilizado para la alimentación de caldera, máquinas tortilladoras, marmitas, sartenes, freidoras y tatemadores. El presente estudio se centra en la caldera (cocción del frijol refrito) y la freidora (mezclado de ingredientes), ya que son los equipos involucrados en el proceso de producción de frijol refrito. A partir de los datos de facturación proporcionados por la empresa del periodo enero-diciembre de 2018, se determinó el importe promedio mensual en $194,991.787 M.N. y un importe total anual de $2,339,901.44 M.N. El consumo anual de Gas LP fue de 243,437 litros.

C. Gases de combustión de la caldera

Se realizaron 3 mediciones para analizar los gases de escape de la Caldera Clayton Gas LP de 40 Caballos Caldera (CC); los valores promedio de los parámetros analizados fueron: 9.23% de oxígeno (O_2), 102 ppm de monóxido de carbono (CO), 86.17% de eficiencia de la caldera (EFF), 7.7% de dióxido de carbono (CO_2), 129°C de temperatura de los gases de escape (T-CHIM), 27.97ºC de temperatura ambiente (T-AMB), 75% de exceso de aire (EA), 32 ppm de monóxido de nitrógeno (NO), 1 ppm de dióxido de nitrógeno (NO_2), 32.33 ppm de óxidos de nitrógeno (NO_X) y 2.67 ppm de dióxido de azufre (SO_2).

D. Inventario

En esta parte se presentan los resultados de los recorridos y la recopilación de los datos que se hicieron en cada una de las áreas involucradas en la producción de frijol refrito. Se construyó un modelo cuantitativo del sistema de producto basado en la recopilación de datos para representar la unidad funcional identificada.

El sistema de producto tiene 10 procesos unitarios como se mencionó anteriormente. En la Tabla 3 se muestra el consumo de energía relacionados con la unidad funcional (3 kg de frijol refrito envasado).

Tabla 2

PROCESO	CONSUMO DE ENERGÍA/UNIDAD FUNCIONAL
Almacén	Eléctrica 2.688E-03 kWh
Limpieza de frijol	Eléctrica 2.113E-02 kWh
Mezcla de ingredientes	Eléctrica 6.300E-05 kWh Térmica 3.14239E-08 m^3
Semicocción	Eléctrica 4.003E-02 kWh Térmica 1.67E-04 m^3
Cocción	Eléctrica 4.578E-03 kWh Térmica 2.38598E-05 m^3
Trituración	Eléctrica 8.631E-03 kWh
Envasado	Eléctrica 4.003E-02 kWh
Enfriamiento a temperatura ambiente	Eléctrica 9.807E-03 kWh
Refrigeración	Eléctrica 3.812E-01 kWh
Empaquetado	Eléctrica 3.570E-04 kWh

E. Evaluación de impacto ambiental

Todos los datos primarios se recopilaron a través de un cuestionario y entrevistas personales, y se relacionaron con datos del 2018. Los datos secundarios se tomaron de las bases de datos proporcionadas por el Software SimaPro.

Dentro de la Evaluación del Impacto del Ciclo de Vida se consideró la categoría de impacto IPCC 2001, el cual calcula el potencial del cambio climático de IPCC con un plazo de 100 años; se utilizó principalmente la base de datos ecoinvent 1.01, aunque se utilizaron en menor medida otras bases de datos disponibles en el SimaPro.

Se capturaron los datos de la Tabla 2, la contribución de los gases de efecto invernadero de la caldera y la cuantificación de la materia prima del proceso de frijol refrito en el Software SimaPro y resulto una Huella de Carbono de 0.96 Kg CO2 eq. para producir 3 kg de frijol refrito envasado, como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3

Categoría de Impacto	Total
Proceso unitario	**Aportación**
Almacén	1.26E-02
Limpieza de frijol	1.39E-02
Mezclado de ingredientes	3.58E-05
Semicocción	3.57E-01

Cocción	6.06E-02
Trituración	1.24E-02
Envasado	9.68E-02
Temperatura ambiente	9.32E-02
Refrigeración	2.07E-01
Empaquetado	1.10E-01
GWP100	**0.96 kg CO2 eq.**

La Fig. 3 muestra el porcentaje de contribución de las emisiones de los Gases de Efecto Invernadero. Se observa que los procesos unitarios que contribuyentes más son: semicocción (37%) y refrigeración (21%), estos se definen como los hotspots de la Huella de Carbono del proceso de producción de frijol refrito. Además, en la Tabla 9 se muestran las principales causas del porcentaje de contribución a la Huella de Carbono.

Fig. 2. Contribuación de los procesos unitarios.

Tabla 4

Proceso Unitario	Porcentaje (%)	Causas de contribución
Almacén	1.31	El tiempo de almacenaje es el mismo para toda la materia prima ; el principal factor que hace diferencia en la contribución a las emisiones es la cantidad de producto almacenado.
Limpieza de frijol	1.44	La principal causa de la contribución en este proceso unitario es el uso de la energía eléctrica en la cribadora de frijol y en iluminación. Se deja de lado la contribución de la materia extraña que resulta como residuo.
Mezclado de ingredientes	0.00	En este proceso unitario es predominante el corto tiempo en el que se lleva a cabo el proceso y las pequeñas porciones de materia prima involucrada.
Semicocción	37.05	El factor predominante en este proceso unitario es la quema de combustible (Gas LP) por un tiempo de 3.5 horas.
Cocción	6.29	Al igual que en el proceso unitario "semicocción" el factor predominante es la quema de combustible (Gas LP), solo que en este caso el tiempo que dura la cocción es menor en comparación con la semicocción.
Trituración	1.29	En este proceso unitario el factor predominante es el consumo de energía eléctrica a causa del motor de trituración.
Envasado	10.5	El consumo de energía eléctrica para envasar el frijol refrito es el factor predominante en este proceso unitario.
Temperatura ambiente	9.67	El consumo de energía eléctrica y el uso del envase de plástico son las principales causas de la contribución a la Huella de Carbono en este proceso unitario.
Refrigeración	21.48	El consumo de la energía eléctrica causado por el uso del equipo de enfriamiento es el principal contribuyente al porcentaje de la Huella de Carbono.
Empaquetado	11.42	En este proceso unitario se suman en manera proporcionada cada uno de los factores (consumo de energía eléctrica, uso de empaque y material de embalaje) que influyen en su contribución a la Huella de Carbono.

F. Propuestas de reducción de la Huella de Carbono

Se generaron dos propuestas para lograr reducir la HC del proceso de producción del frijol refrito: la integración de un sistema solar térmico y la implementación de controles del uso de la energía en la cámara de refrigeración. A continuación, se describe cada una de ellas:

La integración de un sistema solar térmico en el sistema de generación de vapor es la propuesta que se hace para la reducción de la Huella de Carbono. Esto consiste en ingresar agua a temperatura ambiente a un colector solar, el agua caliente se ingresa al sistema en el tanque de condensados; esto permite el menor consumo de combustible debido a un diferencial de temperatura menor al que opera actualmente el sistema de generación de vapor.

Para determinar las dimensiones que requiere el sistema de colectores solares se deberían hacer algunos cálculos: la superficie requerida para los colectores, el volumen de agua que proporcionan los colectores de acorde con la demanda requerida y la intensidad de radiación solar captada por el colector [8].

Para realizar el estudio y los cálculos se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones del año 2018: radiación total diaria promedio mensual 27.79 MJ/m^2, temperatura ambiente promedio 13.64 °C, temperatura ambiente mínima 3 °C y latitud 19 [9]. Véase Tabla 10.

Tabla 5

Periodo	T. prom. °C	T. mín. °C	MJ/m2*d
ene-18	15.47	3	26.93
feb-18	14.91	7.24	25.96
mar-18	17.89	7.91	25.38
abr-18	16.31	9.45	27.72
may-18	15.5	10.71	28.22
jun-18	11.48	11.43	29.84
jul-18	13.14	10.25	28.84
ago-18	11.07	10.5	29.95
sep-18	9.9	11.24	30.13
oct-18	10.4	10.13	29.70

nov-18	12.71	7.23	26.50
dic-18	14.95	4.92	24.30
Minima	9.9	3	24.3
Promedio	13.64	8.66	27.79
Máxima	17.89	11.43	30.13

Tomando como base los datos anteriores se utilizó la herramienta HSSCA15T- CONAE [10], se determinó el aprovechamiento de la radiación solar por el colector de 30.8982 MJ/m^2 al día; el aprovechamiento de la radiación solar es de 12 horas, lo que se conoce como ventana solar. Véase Fig. 4.

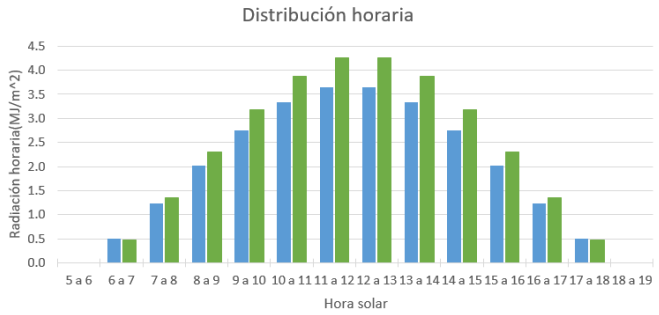


Fig. 3. Contribuación de los procesos unitarios

Los requerimientos energéticos y de flujo de la caldera se determinaron a partir de las mediciones, datos de placa y entrevistas que se realizaron. Los datos necesarios para la hacer los cálculos se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

Variable	Cantidad	Unidades
Capacidad calorífica del agua (Cp)	4.18	kJ/kg °C
Temperatura inicial del agua (Ti)	20	°C
Temperatura final del agua (Tf)	75	°C
Densidad del agua (ρH_2O)	998	kg/m^3
Volumen de agua/día (Vr)	3431.28	l/día
Radiación solar (Hp)	3431280	Wh/m^2
Eficiencia (η)	0.85	%
Consumo de combustible	30	L/h
Consumo/día	720	L/día
$ Gas LP	8.3	$/L

Se determinó la masa de agua a calentar (*M*) en un día, tomando los siguientes datos como base: volumen requerido (*Vr*) de agua l/día y densidad del agua (ρH_2O) 998kg/m^3.

$$M = (Vr)(\rho H_2O) \qquad (1)$$

$$M = 3{,}424{,}417.44 \ kg/día$$

Despues, se determinó la demanda energética al día (*E*), tomando en cosideración los siguientes datos: Masa de agua (*M*) a calentar en un día *3,424,417.44* kg/día, capacidad calorifica del agua (*Cp*) 4.18 kJ/kg°C, teperatura de inicio del agua °C, temperatura del agua requerida °C

$$E = M\,Cp\,(T_f - T_i) \qquad (2)$$

$$E = 787{,}273{,}569.5 \ KJ/día$$

Se determinó el área de captación (A_{cap}), tomando las siguientes cosideraciones: radiación solar aprovechable por el colector (H_p) *30.8982 MJ/m^2*, eficiencia global diaria del sistema (*η*) *85%* y la demanda energética al día (*E*) *787273569.5 Kj/día* .

$$A_{cap} = E / (H_p\,\eta) \qquad (3)$$

$$A_{cap} = 270 \ m^2$$

Y finalmente, se determinó el número de colectores requeridos (N_c), tomado en consideración: área de captación (A_{cap}) *270* m^2 y área de un (A_c) *3.52* m^2.

$$N_c = A_{cap} / A_c \quad ñ.-ñ \qquad (3)$$

$$N_c = 78 \ colectores$$

La implementación de controles del uso de la energía en el sitema de refrigeración es la segunda propuesta. Esta se basa en controlar el flujo del frijol refrito que entra y que sale de las cámara de refrigeración y congelación. Actualmente en la cámaras de refrigeración se almacenan frijol refrito, frijol de olla, salsas, tortilla, merma del producto y muestras de producto del área de calidad.

El sistema de refrigeracion cuenta con unidades condensadora y evaporavoradora de la marca Bohn, se labora dos turnos, laborán 4 personas en cada turno de 8 horas. Los equipos utilizados y las caracrteristicas de las cámaras se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7

Cámaras de refrigeration		
	Refrigeración	Congelación
Largo	11.6	11.6
Ancho	6.1	7.35
Alto	7	7
Volumen(m^3)	495.32	596.82
Temperatura de entrada del producto(°C)	25	2
Temperatura de salida del producto (°C)	2	-25
Unidad condensadora y evaporadora	2 Pzas. MBZX-0600-M6C 2 Pzas. BMA-710	4 Pzas. BLN-2200-L6C 5 Pzas BME-310

La carga témica se muestra en la Tabla 8, en esta se desglosa la carga termicas en cada una de las cámaras de refrigearión. En el caso de la cámara de refrigeración la carga térmica del producto representa el 67% y en la cámara de congelación el 81%, debido a su principal contribución, estas son las cargas termicas que se deben de considerar para desarrollar la propuesta de reducción de la Huella de Carbono.

Tabla 8

Cargas térmicas		
Cargas térmicas	Refrigeración	Congelación
Carga por muros [BTUh]	18350	25180
Cargas por infiltración [BTUh]	1532	4214
Carga del producto [BTUh]	59710	153855
Cargas por misceláneos [BTUh]	9429	8052
Total de carga térmica [BTUh]	89021	191301

La empresa cuenta con dos regsitros de las entradas y salidas del producto, estas comenzaron a ser utilizadas en abril del 2018, pero de abril a julio los registros no se llenaron por completo hay días laborales que no cuentan con datos capturados. Hasta el mes de agosto se encuentran los registros completos. En la Tabla 9 se muestra la producción y los datos obtenidos dichos registros.

Tabla 9

	Producción (kg)	Entradas (kg)	Salidas (kg)
Agosto	202821	138803	138803
Septiembre	142868	84823	100866
Octubre	211293	63126	64067
Noviembre	222832	65656	66474
Diciembre	129321	67696	68178
Total	909135	420104	438388

Hay diferencias en el total de mercancia producida, el producto registrado que entra y el producto registrado que sale. Del total de la produccion correspondiente a estos meses, le mercancia registrada que entra representa el 49% y la mercancia registrada que sale reprenta el 51%. Ademas, en el proceso unitario de "temperatura ambiente" se observó que los carritos que contiene el frijol refrito no se acomodan de una froma ordena, esto provoca merma ya que el producto se agria debido a no tener un control de la temperatura del mismo, por otro lado, mayor consumo de energía eléctrica en las cámaras de refrigeración debido a no tener un control de la temperatura a la que entra el producto.

Por lo cual, el implementar un control basado en la metodología primeras entradas, primeras salidas (PEPS) es la opción que se propone para poder reducir la Huella de Carbono el proceso de producción de frijol refrito. Esta propuesta no representa un gasto monetario para la empresa, no tiene costo de implementación. Esta propuesta esta enfocada en buenas practicas operacionales, que genera ahorros economicos y ambientales.

III. Conclusiones

Esta sección del presente trabajo se expresan las conclusiones y algunas recomendaciones que se obtuvieron a lo largo de todo el proyecto, está divida en cuatro partes: integración de metodologías, ACV, energía eléctrica y energía térmica.

Integración de metodologías:

- Es de suma importancia realizar proyectos similares a este en las diferentes líneas de producción de la empresa; con el fin obtener beneficios económicos y ambientales a través del uso eficiente de la energía. Además, esto permitirá tomar decisiones de carácter general en la planta de producción con miras a aumentar la competitividad en la industria de alimentos.
- Para tener un mejor control del consumo de energía eléctrica en las líneas de producción es recomendable instalar medidores independientes entre los diferentes procesos; esto ayudara a tener un mejor control del desempeño de la producción y el consumo de energía.

Análisis de Ciclo de Vida:

- Se identificaron los procesos unitarios "semicocción" (37 %) y "refrigeración" (22 %) como los principales contribuyentes a la Huella de Carbono.
- Al realizar un trabajo de ACV, se puede afirmar que la etapa más exhaustiva y que conlleva más tiempo es la etapa "análisis de inventario"; puesto que para realizarla influyen varios factores, como: integración de los datos, agendar una cita con el personal encargado del proceso, falta de controles y registros en el proceso, entre otros.

Energía eléctrica:

- Como resultado del análisis de la facturación y de las mediciones de la energía eléctrica en el tablero principal, se identificó un bajo factor de potencia (inferior al 90 %); lo que es causa de penalización. Se recomienda hacer el estudio para determinar las dimensiones del banco de capacitores para corregir el bajo factor de potencia. El mantener un factor arriba del 90 % trae consigo beneficios económicos. Ya que, por un lado, CFE da una bonificación por estar por encima del límite, esto refleja un buen uso de la energía; por otro lado, al usar el banco de capacitores permite reducir la potencia reactiva lo que conlleva a menor uso de la energía aparente. Dicho lo anterior, se reducirá el costo de la facturación eléctrica.
- Implementar un programa de ahorro de energía mediante platicas de sensibilización, folletos y cursos en materia de eficiencia energía y buenas prácticas

dentro de la línea de producción sensibilizará a los empleados en la importancia de hacer el correcto manejo de equipos.

Energía térmica:

- Una parte fundamental para el correcto funcionamiento de la caldera es mantener las condiciones óptimas del agua suavizada, esto evita que la caldera tenga incrustaciones; por lo cual se recomienda un plan de monitoreo de las condiciones óptimas del agua suavizada, debe de incluir prueba de pH, sulfitos residuales, solidos disueltos totales y dureza. Esto debido a que al principio del proyecto se contaban con dos calderas, una de ellas ya no está en operación debido a incrustaciones.
- El consumo de gas LP está relacionado con los días laborales de la empresa y no con el consumo; ejemplo de ello es la caldera que está funcionando las 24 horas del día de lunes a viernes, independientemente de la producción del frijol refrito. Por lo cual es recomendable ajustar los tiempos en que está encendida la caldera con los tiempos de producción.
- A la par con el punto anterior, el costo del Gas LP por litro es fluctuante todo el año, el promedio por mes es de $8.3/L en el 2018 y los meses que tienen un costo más elevado son septiembre y octubre, correspondiente a la temporada de otoño. Por lo cual, el costo de la facturación de gas LP no está ligado con la producción.
- En el análisis del aislante térmico en las líneas de distribución y de retorno de condensados se observaron pequeñas fugas térmicas en las uniones del aislante, por lo cual se recomienda mantenimientos programados para evitar posibles fracturas en el aislante.
- Al usar los colectores solares propuestos, el uso de Gas LP disminuirá en un 20%. El porcentaje de contribución a la Huella en el proceso de semicocción es de 37%, por lo tanto, con el uso del colector solar se estaría reduciendo en un 7.4 % la Huella de Carbono del proceso de frijol refrito.
- Por lo que, además, se estarían reduciendo anualmente los costos por el uso de Gas LP, los cuales ascienden a 1523880 pesos M.N.

REFERENCIAS

[1] Sánchez, O. J., & Cardona, C. A. (2007). Análisis de ciclo de vida. Revista Universidad EAFIT, 43(146), 59-79.

[2] SENER y Agencia Internacional de Energía (2011). Indicadores de Eficiencia Energética en México: 5 sectores, 5 retos. México

[3] ProMéxico (2018). [en línea] Disponible en *www.promexico.gob.mx/documentos/...sectoriales/alimentos-procesados.pdf*, [Consultado el 08 de febrero de 2018].

[4] Gob.mx. (2017). [en línea] Disponible en https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/44353/Balance_Nacional_de_Energ_a_2014.pdf [Consultado el 28 de noviembre de 2017].

[5] Gobierno de México. (2013). Estrategia Nacional de Energía 2013-2027. México.

[6] Diario Oficial de la Federación (DOF), México. (2012). Ley general de cambio climático. Published June, 6, 2012.

[7] Gobierno de México. (2010). Estrategia Nacional de Cambio Climático. México.

[8] Guevara Vásquez, S., & UNATSABAR, C. (2003). Diseño del sistema de calentamiento solar de agua. In Diseño del sistema de calentamiento solar de agua. CEPIS.

[9] NASA, POWER Data Access Viewer [en línea] Disponible https://power.larc.nasa.gov/data-access-viewer/ [Consultado junio de 2019].

[10] NASA, POWER Data Access Viewer [en línea] Disponible https://power.larc.nasa.gov/data-access-viewer/ [Consultado junio de 2019].

Valorización de subproductos en diferentes procesos en la industria siderúrgica

María Fernanda Alcántara Mínguez, Ma. del Carmen Monterrubio Badillo, Ignacio Elizalde Martínez y María Teresa Zubillaga Álvarez
Centro Mexicano Para la Producción Más Limpia,
Instituto Politécnico Nacional
CDMX, México
mafer_almi@hotmail.com,

Elisa Enriqueta de Jesus Sedas LArios
Facultad de Derecho
Universidad Anáhuac
Estado de México, México
elisasedas@hotmail.com

Resumen— **El presente trabajo está enfocado en la valorización de laminillo o cascarilla, subproducto de una empresa de la industria siderúrgica en México, producido en grandes cantidades en diferentes etapas del proceso de obtención de tubos de acero. Las etapas en orden consecutivo del proceso de obtención de tubos de acero donde se genera laminillo son la colada continua, laminación y tratamientos térmicos. Todo el laminillo generado es recolectado y llevado a una zona de acopio. El laminillo suele contener de 60 a 70 % de FeO, de 30 a 35% de Fe_2O_3 y humedad remanente del sistema de extracción. Es de interés para la empresa buscar opciones de valorización de este subproducto, por lo que se propuso recuperar el fierro como sulfato de fierro a través de un proceso de lixiviación ácida con ácido sulfúrico. En el proceso de lixiviación se estudiaron diferentes variables como son temperatura, concentración del ácido, tiempo de agitación, relación concentración de ácido - peso de laminillo. Una vez obtenidas las condiciones óptimas de la reacción tomando como muestra el laminillo proveniente de la etapa de colada continua, se procedió a replicar con estas condiciones el proceso de lixiviación en las demás etapas del proceso donde se genera laminillo. Con las condiciones utilizadas se obtuvo sulfato de fierro como producto principal y magnetita como producto secundario, además de la obtención de lodos insolubles metálicos finos como residuo. Las técnicas de caracterización de los productos fueron Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS), Espectroscopia de Absorción Atómica (AA). Tanto el sulfato de fierro como la magnetita pueden ser comercializados para aplicación en otras industrias, logrando una economía circular y coadyuvando a la aplicación de políticas ambientales y por lo tanto al mejoramiento del medio ambiente.**

Keywords: laminillo, siderúrgica, industria, subproducto, valorización.

I. Introducción

La producción y el consumo genera ineludiblemente cierto tipo de subproductos. Todos ellos, pueden tener graves y diversos efectos sobre los ecosistemas y el ser humano, derivado a su composición, tasa de generación y manejo. Sobre todo, cuando involucran compuestos tóxicos que se manejan de manera inadecuada o se vierten de manera accidental [1].

A los subproductos se les puede dar un tratamiento, dependiendo de su naturaleza y composición. Acorde a sus características, algunos son más fácil de identificar y tratar que otros. Por lo que se pueden aplicar diferentes técnicas para caracterizar los subproductos y así obtener la información necesaria para elegir el mejor tratamiento atendiendo sus características.

El caracterizar un subproducto, ayuda a conocer de manera más precisa la totalidad de sus componentes y poder predecir su comportamiento o interacción en el medio, las propiedades y características de los subproductos, son muy útiles, con esos datos se puede identificar, prevenir y minimizar impactos y riesgos que podría ocasionar, además de disminuir el grado de peligrosidad del subproducto [2].

La valorización de subproductos se considera una medida preventiva de la generación de residuos y de gestión de subproductos. Como parte de la gestión de los subproductos, es importante garantizar que las operaciones de tratamiento o valorización no sean un riesgo a la salud humana o un peligro para el medio ambiente [3].

Los materiales o subproductos generados en los procesos siderúrgicos pueden ser reutilizados aplicando diferentes técnicas, con base a la aplicación de una gestión integral, dentro de un costo económico y adecuado al proceso. Es por ello, que caracterizar, evaluar y valorizar los subproductos de la industria acerera, permitiendo su aprovechamiento integral, es de suma importancia para el sector. Ya que se generarían oportunidades económicas para la empresa y se reduciría los efectos al medio ambiente, a la salud de las personas. Además, se evitaría que estos subproductos vayan a un sitio de disposición final.

II. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

A. Caracterización de los subproductos

Las muestras de este trabajo provienen de una empresa siderúrgica que se dedica a la fabricación de tubos de acero en el estado de Veracruz, México. La primera etapa del proceso es la introducción de la materia prima en un horno de arco eléctrico, donde es fundido y transformado en acero, posteriormente pasa a la colada continua (CC), donde el acero se corta, se introduce a un pretratamiento térmico (PT), se lamina y perfora y por último se introduce nuevamente a un tratamiento térmico (TT) para mejorar la calidad de este producto. En cada uno de estos procesos donde el producto está en contacto con el calor al salir del proceso se expone a la temperatura ambiente, provocando que se oxide, éste óxido es conocido como laminillo o cascarilla. Para el presente trabajo se tomaron 4 muestras de los tres puntos de generación y una muestra más tomada del centro de acopio (CA), donde llega todo el laminillo. Las muestras fueron secadas bajo los rayos de sol por 6 horas, previamente cubiertas con una tela para evitar contaminación, moviéndolas cada 30 minutos para tener un secado uniforme y rápido. Posteriormente, las muestras fueron trituradas en un mortero, para tener un grano de tamaño homogéneo y tamizadas con malla No. 6. Las fases de las muestras fueron determinadas por difracción de rayos X, la morfología fue determinada con el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), el análisis elemental fue determinado por medio del análisis EDS, finalmente se realizó un análisis cuantitativo a cada una de las muestras utilizando la técnica de espectrofotometría de absorción atómica. Los resultados serán mostrados en masa y porciento de Fe recuperado en cada uno de los productos obtenidos.

B. Lixiviaciones ácidas

En el presente trabajo se realizaron varias series de lixiviaciones: comportamiento cinético, efecto de la temperatura, efecto de la relación soluto/disolvente, procesos. Las tres primeras series fueron realizadas con la muestra proveniente del proceso de colada continua. En la Tabla 1 se muestran los parámetros utilizados para cada una de las series de lixiviación.

Tabla 1. Parámetros utilizados en cada una de las series de lixiviación

Serie	Proceso	Volumen de la solución (mL)	Peso muestra (g)	Temperatura de operación (°C)	Tiempo de agitación (h)
Cinética	CC	250	50	60	1,2,3,4,5,6,7,8
Temperatura	CC	250	50	21, 60, 80	8
Relación s/d	CC	250	12.5, 25 y 50	60	8
Procesos	CC, PT, TT y CA	250	50	60	4

Para todas las lixiviaciones se utilizó una disolución de ácido sulfúrico 5M, estudios previos con soluciones 1 y 3 M no mostraron resultados satisfactorios ya que no hubo buena disolución del laminillo quedando grandes cantidades de lodos, por otro lado, otros estudios han mostrado que concentraciones de ácido 5 y 6 M arrojan buenos resultados [4]. La masa de laminillo para todas las pruebas de lixiviación fue de 50 g, excepto aquellas donde fue variada la relación soluto /disolvente. El volumen utilizado en todas las pruebas de lixiviación fue de 250 ml. La temperatura utilizada para todas las pruebas fue de 60 ºC, excepto para la serie efecto de la temperatura.

La muestra sólida y la disolución de ácido fueron colocados en un vaso de precipitados de 250 ml y se colocó un agitador magnético. El vaso fue colocado en la parrilla eléctrica cubriéndolo con un vidrio de reloj, hasta regular la temperatura de la solución, manteniendo agitación constante. Para todas las pruebas se realizó de la misma manera por periodos de diferentes tiempos.

Finalizado el tiempo de agitación, se procedió a filtrar, obteniendo el volumen, se realizó un enjuague para el material restante y e volvió a agitar, con ayuda de un imán se separaron los sólidos magnéticos, de nuevo se filtró obteniendo lodos y otro líquido que sería agua del enjuague. Se pesó y midió el volumen de los materiales líquidos. Para los materiales sólidos se pesaron y se introdujeron a la estufa durante una hora a 105°C y de nuevo se pesaron.

Con el fin de conocer el comportamiento de la lixiviación con cargas de muestra diferente, se realizaron lixiviaciones manteniendo la temperatura y el tiempo de lixiviación, variando la carga de la muestra. Lo mismo con la temperatura, se realizaron lixiviaciones manteniendo la carga y el tiempo de lixiviación constantes, y variando la temperatura.

Para realizar la lixiviación de los procesos se procedió a analizar los resultados obtenidos en las tres series de lixiviaciones realizadas: lixiviación cinética, lixiviaciones efecto de la temperatura y lixiviaciones efecto de la relación másica; a partir de las cuales se decidió seleccionar los parámetros de la Tabla 1. El tiempo de 4 horas fue utilizado como temperatura intermedia, considerando que a esta temperatura es posible observar el comportamiento de cada uno los procesos.

C. Valorización

Se identificaron los productos de la lixiviación, siendo estos: el lixiviado de sulfato de fierro, la magnetita, el lodo y el agua de lavado. Para fines del presente trabajo los análisis químicos por absorción atómica se realizaron sobre el lixiviado únicamente. El contenido de Fe en la magnetita se obtuvo indirectamente por calculo a partir del peso de la magnetita. Se despreciando el fierro contenido en el lodo y en el agua de lavado.

La evaluación técnica y económica fue realizada en función de los materiales y reactivos, gasto energético y agua utilizados en el proceso de lixiviación a nivel laboratorio. A fin de realizar una evaluación técnica y económica a nivel industrial es necesario un estudio en planta piloto de los resultados obtenidos en laboratorio, así como el diseño y costos de equipamiento industrial.
Con los productos obtenidos valorizados se buscaron las posibles aplicaciones, así como los costos en el mercado.

III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

A. *Caracterización de las muestras de laminillo de diferetes procesos*

Las muestras presentes del proceso de colada continua, pretratamiento, y el centro de acopio fueron wüstita, hematita y magnetita (FeO, Fe_2O_3 y Fe_3O_4, respectivamente), sin embargo, la fase presente en la muestra proveniente del proceso de tratamiento térmico fue únicamente hematita (Fe_2O_3). En la Figura 1 se muestra la morfología de las partículas de laminillo después de la trituración en mortero de ágata.

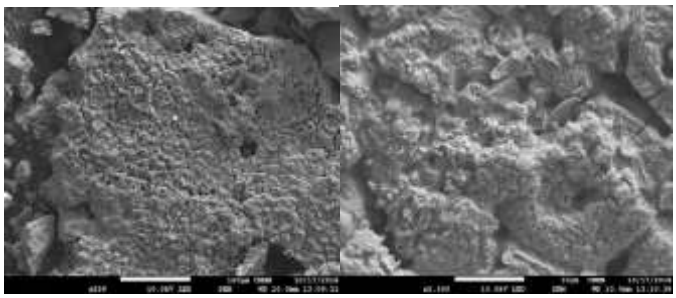


Figura 1. MEB Colada continua (izquierda 100 µm 250 aumentos, derecha 10 µm,2500 aumentos)

Los principales resultados están enfocados en la obtención de los parámetros de las lixiviaciones (peso y densidad), así como la cantidad de Fe contenida en cada uno de los productos del proceso de lixiviación y el Fe perdido.

B. *Comportamiento cinético*

En la Figura 2 se muestran el comportamiento de la masa de Fe en los productos de la lixiviación. Se observa que a medida que aumenta el tiempo de lixiviación, la masa de Fe aumenta, lo que se traduce en un aumento en la producción de sulfato de fierro, la máxima transformación de Fe inicial en sulfato de fierro ocurrió a las 8 horas de lixiviación, y corresponde al 67.22 % de transformación, mientras que el Fe en magnetita corresponde al 13.97%.

Conforme transcurre el tiempo, el laminillo tiene mayor contacto con el ácido, lo que favorece a la transformación del sulfato.

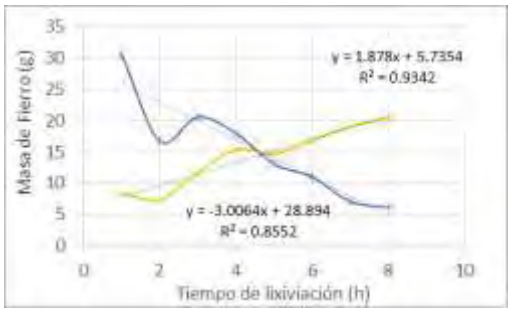


Figura 2. Masa de Fe

C. *Efecto de la temperatura*

El comportamiento de la masa de Fe con respecto a la temperatura se aprecia en la Figura 3. Se aprecia que el contenido de Fe aumenta de manera considerable hasta llegar a 60 °C, y a 80 °C ya no hay un aumento de concentración de Fe considerable. La masa de Fe en la magnetita disminuye drásticamente desde 21 a 60 °C, de 24.64 a 4.43 g. De 60 a 80 °C la disminución de la masa de magnetita lenta. El Fe perdido aumenta conforme aumenta la temperatura de lixiviación. El Fe perdido se encuentra contenido en la masa total del lodo.

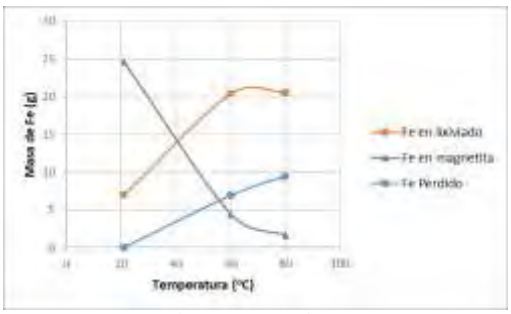


Figura 3. Masa de Fe

D. *Efecto de la relación soluto/disolvente*

En la Figura 4 se observa el comportamiento de la masa de Fe en los productos de la lixiviación y la masa de Fe perdido en los lodos. Se observa que tanto la masa de fe en lixiviados, magnetita y en lodos aumenta conforme aumenta la relación soluto/disolución. A mayor carga de laminillo mayor concentración de fe en el lixiviado, siempre que se mantenga la temperatura y el tiempo de lixiviación.

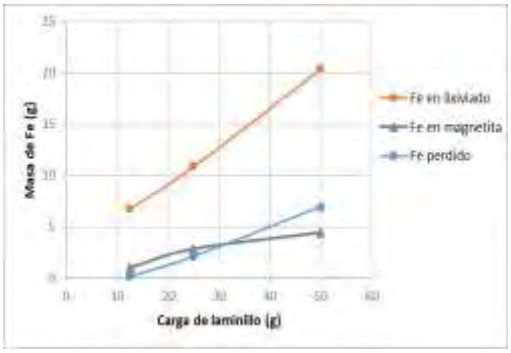


Figura 4. Relación masa-volumen

Identify applicable sponsor/s here. If no sponsors, delete this text box (*sponsors*).

E. Lixiviación ácida variando la relación peso soluto/volumen en disolución ácida

En la Figura 5, se muestra una comparativa de la masa de Fe en magnetita, en lixiviado y en lodos (Fe perdido) de los diferentes procesos. Se observa que el proceso de tratamiento térmico contiene una mayor cantidad de Fe en la magnetita, es decir que genera más magnetita que cualquiera de los otros tres procesos. El Fe en magnetita contenido en los otros tres procesos es casi la misma. El Fe contenido en los lixiviados es mayor en las muestras del proceso de centro de acopio, seguido del proceso de colada continua, enseguida el de pretratamiento térmico y finalmente el de tratamiento térmico. El proceso donde se pierde mayor contenido de Fe en lodos es el proceso de pretratamiento térmico, seguido de la colada continua. Se puede observar que el pretratamiento y la colada continua presentan comportamientos similares. Mientras que el centro de acopio y el tratamiento térmico presentan comportamientos entre sí opuestos, es decir, el centro de acopio genera mayor cantidad de sulfato de fierro, mientras que el tratamiento térmico genera mayor cantidad de magnetita.

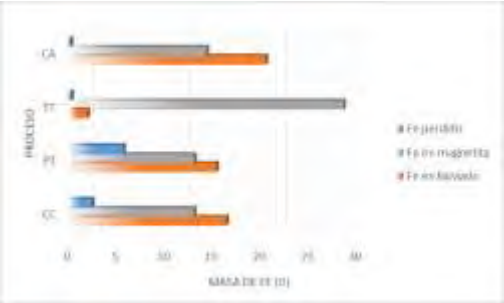


Figura 5. Relación masa-volumen

F. Procesos

Se obtiene mayor cantidad de magnetita del proceso de tratamiento térmico, que de algún otro proceso.

El proceso de colada continua genera mayor cantidad de lodos, demostrando que hay menor solubilidad a comparación del pretratamiento térmico que contiene menos insolubles.

Cada muestra de cada proceso reacciona diferente, esto puede deberse a las condiciones de cada proceso donde provienen las muestras, algunas de ellas tendrán un contenido más alto de fierro y otras un contenido mayor de insolubles (que por sus propiedades físicas se considera que son silicatos y alumina).

El proceso para obtener mayor magnetita es el laminillo proveniente de tratamiento térmico y para obtener cristales de sulfato es el proceso de pretratamiento térmico.

De las lixiviaciones realizadas se evaporó el líquido en reposo formándose cristales de sulfato de fierro, siendo una sustancia anhidra. Ha este material obtenido se le realizó un análisis semicuantitativo y una caracterización visual. Los cristales que se formaron presentan las siguientes características físicas; color azul verdoso vitriolo. Se encontró en tamaños que van desde 2 mm hasta 5cm. De acuerdo al análisis EDS, su composición química es Fe, O y S.

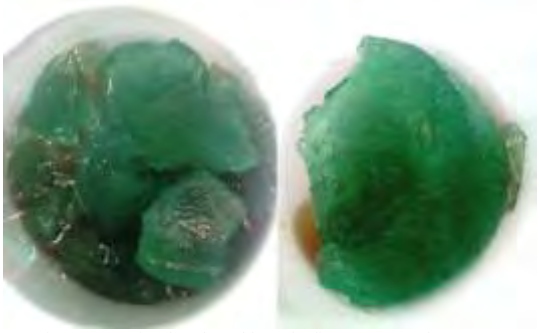


Figura 6. Cristales de sulfato de fierro que se formaron.

G. Valorización de productos

El lixiviado líquido que se obtiene del laminillo contiene una alta concentración de fierro y ácido sulfúrico, generando cristales de sulfato de hierro, los cuales tienen diferentes usos y aplicaciones en distintos sectores industriales. (agricultura y horticultura, medicina y nutrición, colorantes, plantas de tratamiento de aguas residuales, micología y tuberías).

La magnetita también un amplio campo de aplicaciones como: protector de calderas, se mezcla con el hormigón, ferrofluidos, en biomedicina y como catalizadores.

IV. CONCLUSIONES

Se identificó el laminillo y las escorias como subproductos generados en el proceso de producción de tubos de acero. Debido a la baja comercialización del laminillo se optó por valorizar este material a través de un proceso de lixiviación. Encontrándose que es factible su valorización ya se generan cantidades de transformación del Fe inicial en sulfato de fierro.

Eligiendo el laminillo como subproducto, debido a su baja comercialización, este se caracterizó por medio de diferentes métodos, determinado que por medio de lixiviaciones con ácido sulfúrico se puede obtener tres nuevos productos que son el lixiviado (cristales de sulfato de hierro), los lodos con contenido de hematita y la magnetita. Los cuales son recuperables y aprovechables por la misma empresa o por otros sectores.

Referencias

[1] Berenguer Húngaro, Mónica, Trista Moncada, José J., Deas Yero, Douglas. El reciclaje, la industria del futuro. Ciencia en su PC [en linea] 2006, (Julio-Septiembre) : [Fecha de consulta: 17 de marzo de 2018] Disponible

en:<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=181322792005> ISS N 1027-2887.

[2] Lobo, S. O. (2017). Caracterización de residuos industriales. SEAG0108. IC editorial.

[3] Lozano, R. S. Claves para avanzar hacia una europa del reciclado de residuos. *Nomos*, *36* (2).

[4] http://www.periodicos.ufc.br/nomos/article/view/6318/4571.

[5] Comprehensive examination of acid leaching behaviour of mineral phases from red mud: Recovery of Fe, Al, Ti, and Si. Rachel A. Pepper, & Co. 2016J. Clerk Maxwell, A Treatise on Electricity and Magnetism, 3rd ed., vol. 2. Oxford: Clarendon, 1892, pp.68-73.

[6] Martínez Cázares, G. M. (2011). *Oxidación a alta temperatura de aceros con silicio y cobre* (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Nuevo León).

[7] Ugarte Díaz, J. A. (2013). Aplicación de cascarillas de óxidos de hierro en la fabricación de revestimientos para electrodos de soldadura.

[8] De laminillo, G.E.N.E.RA.C.I.Ó.N. Reciclado de laminillo de laminación y colada continua.

[9] Delvasto, P., Casal-Ramos, J. A., González-Jordán, O., Durán-Rodríguez, N. Z., Domínguez, J. R., & Moncada, P. (2012). Caracterización de residuos sólidos procedentes de dos procesos distintos de galvanizado en caliente por inmersión. *Revista de metalurgia*, *48*(1), 34-44.

[10] de la Federación, D. O. (2012). Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA). *Reforma actual. México*, *4*.

[11] de la Federación, D. O. (2003). Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR). *Gobierno Constitucional de los Estados Unidos Mexicanos*.

[12] COSTA, M. M. (2002). Princípios de ecologia industrial aplicados à sustentabilidade ambiental e aos sistemas de produção de aço. *Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ*

[13] Cowling, P., & Rezig, W. (2000). Integration of continuous caster and hot strip mill planning for steel production. *Journal of Scheduling*, *3*(4), 185-208

[14] Spengler, T., Püchert, H., Penkuhn, T., & Rentz, O. (1997). Environmental integrated production and recycling management. In *Produktion und Umwelt* (pp. 239-257). Springer, Berlin, Heidelberg.

González- Díaz, Yudith, Pires-Araújo, Luis, António- Simão, Zita Domingos, Propuesta de mejora ambiental en el proyecto de Producción de Acero Galvanizado en Angola. Tecnología Química [en línea] 2016, XXXVI [Fecha de consulta: 4 de abril de 2018]

Síntesis de redes de intercambio de calor con método secuencial con paro anticipado y multi-arranque

*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*— El desarrollo de redes de intercambio de calor eficientes es una tarea compleja que representa beneficios significativos en el diseño de una planta de proceso. Por esta razón diversas metodologías han sido desarrolladas en la literatura con el objetivo de determinar diseños óptimos de forma sistemática. Las metodologías secuenciales permiten descomponer el problema de síntesis en sub-problemas menos complejos, por lo que resultan adecuadas para tratar problemas que involucran un número considerable de corrientes de proceso. En este trabajo se propone una estrategia de síntesis secuencial que no resuelve el sub-problema de número mínimo de apareamientos a optimalidad global, en cambio se resuelve un modelo de transporte con un criterio de paro anticipado para trabajar con un número reducido de apareamientos y conservar tiempos de cómputo relativamente bajos. Adicionalmente se plantean diseños iniciales con un número de equipos sobreestimado que son optimizados por una estrategia de optimización con multi-arranque estocástico, la cual tiene como objetivo la minimización del CTA mediante la solución de un modelo de PNL, la cual a su vez utiliza múltiples inicializaciones aleatorias para determinar diferentes óptimos locales e incrementar las posibilidades de desarrollar alguna red de bajo costo. La metodología se pone a prueba con un caso de estudio de la literatura donde es posible obtener soluciones competitivas en términos del CTA.

***Keywords*—componentes; formato; estilo; hasta 5 palabras claves.**

I. INTRODUCCIÓN

La energía para la industria proviene principalmente de combustibles fósiles, por lo que el uso adecuado contribuye favorablemente a mitigar los impactos ambientales y reducir el costo total anual (CTA) de los procesos. Las corrientes de proceso interconectan las diferentes partes de un proceso con el objetivo de transformar materia prima en productos. En una planta industrial se cuenta con corrientes calientes que deben ser enfriadas y corrientes frías que deben ser calentadas para alcanzar las temperaturas objetivo pre-especificadas por el proceso. Las redes de intercambio de calor permiten recuperar calor eficientemente en sitios industriales. El problema de síntesis de redes de intercambio de calor se considera uno de los más importantes dentro de la ingeniería de sistemas de procesos debido a que el sistema de energía es uno de los principales determinantes para la implementación de una planta rentable, por esta razón se ha mantenido como tema de investigación activa por las últimas cuatro décadas.

Diversas estrategias han sido propuestas en la literatura para abordar el problema de síntesis; en particular las metodologías de programación matemática han establecido la base para el diseño de redes óptimas de forma automática. No obstante, la síntesis de redes de intercambio de calor no es una tarea sencilla, Furman y Sahinidis [1] desarrollaron una demostración formal que caracteriza a las formulaciones de programación matemática como problemas NP-duros en el sentido fuerte, que en términos prácticos significa, que no es posible desarrollar algoritmos deterministas que resuelvan el problema en tiempos de cómputo eficientes.

Las metodologías de programación matemática se pueden dividir en dos grupos de acuerdo a su enfoque de solución, las metodologías simultáneas y las metodologías secuenciales. Las estrategias simultáneas en principio tienen la capacidad de lidiar con el problema de síntesis en un solo paso, tomando en cuenta todos los aspectos que implican el desarrollo un diseño de red óptimo como son calor recuperado, el área de intercambio de calor requerida y la estructura del diseño de red. [2-4] han formulado algunas de las estrategias más utilizadas basadas en superestructuras, utilizando modelos de programación no lineal entera mixta (PNL-EM) para resolver el problema de síntesis de forma simultánea, sin embargo, el principal obstáculo de este tipo de formulaciones se ocasiona a los requerimientos computacionales que se deben destinar, incluso para resolver problemas relativamente pequeños (de entre 7 y 10 corrientes de proceso), por lo que es usual recurrir a simplificaciones para obtener soluciones aproximadas.

En contraste, las metodologías secuenciales descomponen el problema de síntesis en varios sub-problemas computacionalmente menos complejos en comparación con los métodos simultáneos. Los sub-problemas se resuelven de forma gradual conforme al impacto que tienen sobre el CTA de la red y son desarrollados típicamente en el siguiente orden de precedencia [5]: (i) Uso mínimo de servicios auxiliares [6-7], planteado como un modelo de programación lineal (PL); (ii) número mínimo de apareamientos [7-8], formulado como un modelo de programación lineal entero mixto (PL-EM); y (iii) determinación de la estructura y minimización del CTA del diseño [9], como un modelo de programación no lineal (PNL).

Los factores que obstaculizan el uso de las estrategias secuenciales en problemas de tamaño mediano y grande (arriba de 20 corrientes de proceso), se presentan en la solución de los modelos de PL-EM debido a su complejidad combinatoria, y en la solución de los modelos de PNL no convexos involucrados; adicionalmente este tipo de estrategias no permiten asegurar optimalidad global en términos del diseño final puesto que un número importante de redes son excluidas conforme se hacen las suposiciones correspondientes en cada paso. A pesar de las dificultades descritas, las estrategias secuenciales aún se consideran la forma más efectiva de resolver problemas de gran escala [10] permitiendo abordar problemas de hasta 173 corrientes de proceso [11].

En este trabajo se presenta una metodología secuencial de síntesis basada en el paro anticipado en la etapa de solución del modelo de PL-EM formulada como un modelo de transporte [8], planteando la posibilidad de que la solución del modelo de PL-EM no sea a optimalidad global, manteniendo los tiempos de cómputo relativamente bajos. Adicionalmente se propone desarrollar diseños sobreestimados en términos del número de intercambiadores de calor lo que supone plantear un espacio de solución robusto con grados de libertad, de esta forma, el proceso de optimización busca seleccionar las mejores opciones dentro de las posibilidades de la topología sobreestimada establecida; en este sentido se recurre al uso de una estrategia de optimización con multi-arranque estocástico en la etapa de solución del modelo de PNL [12], la cual permite optimizar de forma iterativa diseños de red utilizando puntos de arranque aleatorios para evaluar diferentes regiones del espacio de solución, con el objetivo de incrementar las posibilidades de determinar un diseño óptimo local con CTA competitivo.

II. Enunciado del problema

El problema de síntesis de redes de intercambio de calor abordado 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, así como sus correspondientes costos. El propósito del problema abordado consiste en determinar un diseño de red con el menor CTA posible.

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 y de valor constante; 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.

III. Metodología

En este trabajo se desarrolla una metodología de síntesis con el esquema secuencial clásico de descomposición en tres pasos. Se proponen estrategias para los sub-problemas de PL-EM y PNL que buscan reducir, en cierta medida, algunas de las limitaciones actuales de las estrategias simultáneas como son los requerimientos computacionales y la incertidumbre introducida por la toma de decisiones en la elección del diseño final.

A. Paso 1-Problema de costo mínimo de servicios auxiliares

El objetivo de resolver este problema de forma prioritaria se debe a la importancia de los costos de operación que asocian uno de los factores más representativos en el costo total de la planta. El problema se formula como un modelo de transporte [6] dividiendo el rango de temperaturas en intervalos basados en las temperaturas de suministro y objetivo de las corrientes de proceso, para esto se toma en cuenta el desplazamiento de los perfiles de temperatura determinado por la diferencia de temperatura para la recuperación de calor (HRAT). El parámetro HRAT fija la máxima energía que es posible recuperar o en otras palabras la cantidad mínima de servicios auxiliares requeridos. Los intervalos de temperatura representan nodos en el modelo de transporte que habilitan rutas de intercambio de calor entre corrientes calientes y frías de forma directa, manteniendo los principios termodinámicos de intercambio de calor al restringir rutas de corrientes calientes que se encuentren en intervalos de temperatura inferiores que los de las corrientes frías. La formulación de costo mínimo de servicios auxiliares se plantea como un modelo de programación lineal el cual, en términos prácticos, puede ser resuelto de forma eficiente bajo suposiciones generales.

B. Paso 2-Problema de número mínimo de apareamientos

Este problema se encuentra asociado a los costos de capital y al área de intercambio de calor. Las funciones de costos de los problemas de síntesis suelen involucrar cargos fijos que suponen gastos por cada equipo instalado; por este motivo es usual buscar diseños con el menor número de interacciones o apareamientos posibles entre corrientes de proceso que normalmente se asocia al número de intercambiadores de calor. El problema se formula al igual que en el Paso 1 haciendo uso de intervalos de temperatura en un modelo de transporte [8] siendo la función objetivo la suma de variables binarias $y_{i,j}$ (0/1) que representan la existencia o inexistencia de apareamientos entre corrientes de proceso o con servicios auxiliares. La dificultad de este problema se debe a la explosión combinatoria que sufren los modelos de PL-EM al crecer de forma exponencial conforme el número de corrientes incrementa. Se han propuesto algoritmos heurísticos, aproximaciones y reformulaciones del problema en la literatura, con el fin de resolver este problema con haciendo uso de recursos computacionales moderados [10], [13-15]. En este trabajo se implementa un criterio de paro anticipado para el problema de número mínimo de apareamientos, dado por un

tiempo límite fijado por el usuario, sin importar que se hayan procesado todos los nodos del árbol de decisiones en el algoritmo de ramificación y poda utilizado por los algoritmos convencionales de optimización; de esta manera es posible obtener una solución factible al problema, asegurando un tiempo finito.

C. Paso 3-Generación y optimización del diseño.

Mediante la solución del Paso 2, otros autores [7-8] sugieren desarrollar diseños de red con un intercambiador de calor por cada apareamiento. Lo anterior reduce considerablemente el espacio de solución en términos de diseños de red, pero deja poca o nula oportunidad de que el modelo de PNL, que considera la minimización del CTA de la red, considere la estructura lógica de intercambiadores de calor que mejor se traduzca en un diseño de red competitivo.

En este trabajo se plantea un diseño de red base a optimizar utilizando las cargas térmicas dictadas por los intervalos de temperatura donde se realiza intercambio de calor [16] para generar una serie de equipos prometedores, haciendo posible que para cada apareamiento existan múltiples intercambiadores de calor en diferentes secciones del diseño base, lo que supone la característica de un espacio de solución sobreestimado. Lo anterior permite a la estrategia de optimización realizar sistemáticamente la selección de equipos que mejores beneficios representen en términos del CTA considerando la estructura planteada. Núñez-Serna y Zamora [12] desarrollaron una técnica híbrida de optimización con multi-arranque estocástico que combina de forma iterativa la inicialización aleatoria de las variables de decisión con un modelo general de PNL para la minimización del CTA de diseños con estructura pre-establecida. Esta estrategia permite optimizar una variedad de diseños que incluyen características típicas de las redes de intercambiadores de calor, adicionalmente es posible tomar ventaja de los grados de libertad otorgados por el diseño sobreestimado propuesto, permitiendo eliminar los equipos redundantes al llevar sus cargas térmicas a cero, de esta manera es posible evaluar diferentes regiones del espacio de solución y determinar diferentes soluciones óptimas locales con una combinación de equipos diferentes, permitiendo al usuario seleccionar la red de intercambio de calor que presente los mejores beneficios en términos del CTA.

D. Algoritmo general

El algoritmo general para el diseño de redes de intercambio de calor propuesto en este trabajo se plantea en la Figura 1. Debido a que el desarrollo de un diseño base depende de las rutas de intercambio de calor en los modelos de transporte, habilitadas por el parámetro HRAT, se abre la posibilidad de establecer múltiples diseños iniciales de forma iterativa para incrementar las posibilidades de determinar una variedad de diseños finales de bajo costo. Los valores para el HRAT pueden ser seleccionados de forma aleatoria o mediante alguna heurística, por ejemplo, mediante “Supertargeting” [17].

El algoritmo se inicia seleccionando el número total M valores para el parámetro HRAT, se fija el inicio de las iteraciones y el CTA^* de la mejor solución obtenida en un número muy grande, adicionalmente se indica el tiempo límite *S*, en segundos de CPU, que se permite al resolvedor para solucionar el modelo de PL-EM; posteriormente se define el intervalo [$HRAT^L$, $HRAT^U$] dentro del cual se puede seleccionar un HRAT para el diseño de una red de intercambio de calor. Se resuelve el problema de uso mínimo de servicios auxiliares fijando las metas de energía para resolver el problema de número mínimo de apareamientos, donde se establece un criterio de paro anticipado para conservar los tiempos de cómputo bajos, este criterio consiste en utilizar la mejor solución obtenida por el resolvedor al momento de superar el tiempo límite fijado. A partir de lo anterior es posible proponer un diseño base sobreestimado; se utiliza la técnica de optimización con multi-arranque estocástico en dos fases para minimizar el CTA del diseño base, esta estrategia, a su vez iterativa, evalúa múltiples puntos de arranque y devuelve el óptimo local de menor costo. En cada iteración del algoritmo de síntesis se revisa si se ha obtenido una mejor solución x^*, en cuyo caso se actualiza el $CTA^* = CTA_k$ y mejor solución $x^* = x^k$. El algoritmo termina cuando se han alcanzado el número total evaluaciones de HRAT fijadas al inicio.

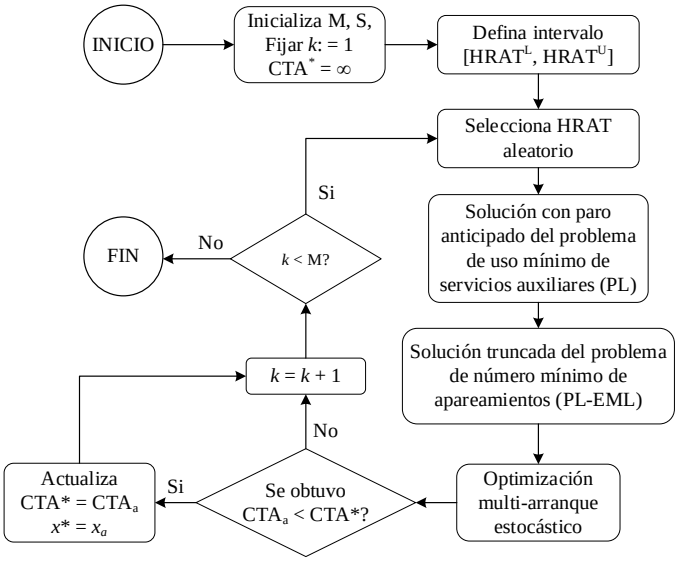


Fig. 1. Diagrama de flujo de la estrategia propuesta en este trabajo para la síntesis de redes de intercambio de calor.

IV. Resultados

Se desarrolla un caso de estudio para la síntesis de redes de intercambio de calor utilizando la metodología propuesta. Se selecciona el problema 20SP1 propuesto inicialmente por Sargent y Grossmann [18] el cual consiste en 20 corrientes de proceso de las cuales 10 corresponden a corrientes calientes y 10 a corrientes frías. Así mismo se encuentra disponible un servicio de calentamiento y un servicio de enfriamiento, los datos de corrientes y costos se detallan en la Tabla 1. El caso de estudio se seleccionó debido a que, a pesar de ser un problema de mediana escala, resolver el problema de número mínimo de apareamientos resulta imposible para las herramientas matemáticas y computacionales actuales, puesto que se requiere un tiempo indefinido para asegurar optimalidad global [10], [13], [15]. De esta manera es posible evaluar la característica propuesta que involucra el paro anticipado del problema de número mínimo de apareamientos.

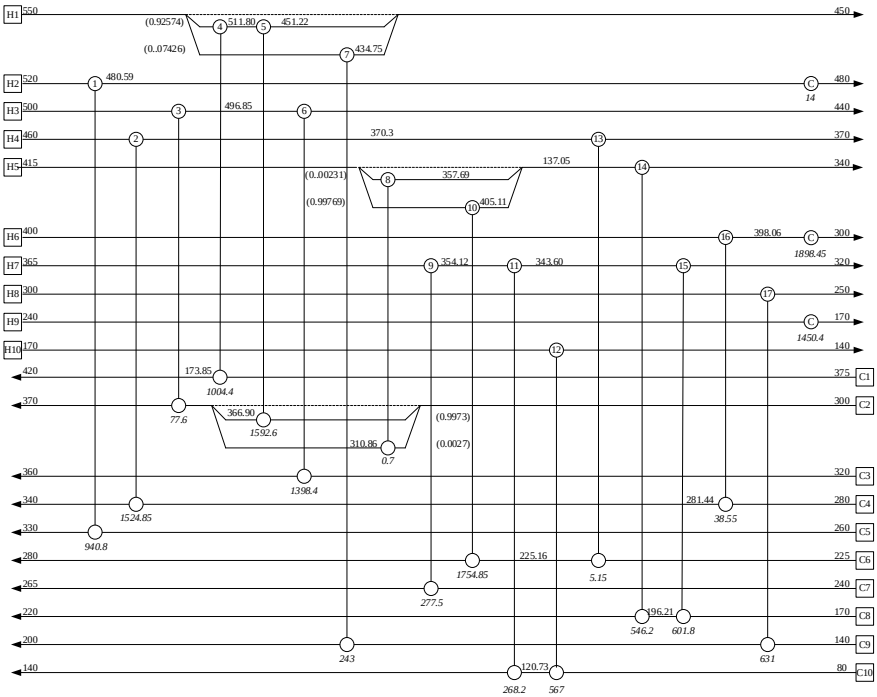


Fig. 2. Diseño de red óptimo obtenido con la metodología propuesta para un HRAT de 28.68 °F con CTA = $23,417.38.

Tabla 1. Datos de corrientes y costos para el problema 20SP1 [18].

Corriente	Ts [°F]	To [°F]	F [(kBtu/hr) °F^{-1}]	h [(kBtu/hr) ft^{-2}°F^{-1}]
H1	550	450	28.4	0.3
H2	520	480	23.87	0.3
H3	500	440	24.6	0.3
H4	460	370	17	0.3
H5	415	340	30.69	0.3
H6	400	300	19.36	0.3
H7	365	320	25.5	0.3
H8	300	250	12.42	0.3
H9	240	170	20.72	0.3
H10	170	140	18.9	0.3
C1	375	420	22.32	0.3
C2	300	370	23.87	0.3
C3	320	360	34.96	0.3
C4	280	340	26.04	0.3
C5	260	330	13.44	0.3
C6	225	280	32	0.3
C7	240	265	11.1	0.3
C8	170	220	22.96	0.3
C9	140	200	14.4	0.3
C10	80	140	13.92	0.3
HU	456	456	-	0.6
CU	100	180	-	0.3

Costo anual por intercambiador de calor = 35 A$^{0.6}$$ [A(ft^2)].
Costo por servicios de calentamiento = 11.05 [$ (kBtu/hr)$^{-1}$ año^{-1}]
Costo por servicios de enfriamiento = 5.31 [$ (kBtu/hr)$^{-1}$ año^{-1}]

La metodología se implementó en el ambiente GAMS 21.4 utilizando los resolvedores CPLEX 9.0 para los modelos de PL y PL-EM y CONOPT 3 para el modelo de PNL. Se resolvió en una computadora personal MSI GV62 con CPU Intel i5-8300H @ 2.3 GHz con 16 GB de memoria RAM.

El intervalo de HRAT para generar diseños base se seleccionó entre HRAT^L = 1 °F y HRAT^U = 40 °F debido a que no se requieren de servicios de calentamiento, ocasionando que las metas de energía permanezcan constantes para cualquier valor del parámetro seleccionado en el intervalo dado. Se generaron 100 diseños iniciales utilizando diferentes HRAT aleatorios, seleccionados dentro del intervalo previamente mencionado. El tiempo límite para cada problema de PL-EM resuelto se fijó en 10 segundos de CPU, debido a que este tiempo es suficiente para alcanzar el número de 20 apareamientos que es el mejor valor reportado para el problema 20SP1. Para la estrategia de optimización con multi-arranque estocástico se fijaron 50 inicializaciones aleatorias por cada diseño inicial. Las mejores soluciones se determinaron para un HRAT de 24.536 °F. En la Fig. 2 se muestra el diseño de red de la mejor solución obtenida con CTA de $23,417.38. Una propiedad importante es que esta metodología permite incluir diseños con diferentes equipos sobre una misma sub-corriente (e.g. intercambiadores con etiquetas 4 y 5), esta característica no suele incluirse en metodologías clásicas simultáneas basadas en superestructuras [2-3].

Tabla 2. CTA de soluciones para el caso 20SP1 [18].

Autor(es)	qcu [kBtu/hr]	qrec [kBtu/hr]	A [A en ft2]	CTA reportado [$ año^{-1}]	CTA revisado [$ año^{-1}]
Grossmann y Sargent [18]*	-	-	-	23,432	-
Belkebir [20]*	-	-	-	23,887	-
Athier y col. [19]	**3362.850**	**11461.600**	**857.23**	**23,230**	**23,409.90**
Este trabajo(a)	**3362.850**	**11461.600**	**816.75**	**23,417.39**	
Este trabajo(b)	3362.850	11461.600	818.26	23,426.27	
Este trabajo(c)	3362.850	11461.600	821.36	23,448.53	
Este trabajo(d)	3362.850	11461.600	821.79	23,454.56	
Este trabajo(e)	3362.850	11461.600	842.18	23,516.88	

*Diseños de red no reportados

En la Tabla 2 se muestran las soluciones de menor costo obtenidas en este trabajo en comparación con las soluciones reportadas en la literatura. Athier y col. [19] utilizaron un

método híbrido de recocido simulado con PNL para obtener un diseño con CTA reportado de $23,230, la estructura cuenta con 20 intercambiadores de calor de los cuales 17 corresponden a recuperadores y 3 a enfriadores, el diseño fue revisado y a pesar de que los autores no proporcionan información de cargas térmicas o áreas de los equipos de intercambio de calor, es posible realizar una valoración precisa puesto que el diseño no presenta grados de libertad, de esta manera se puede obtener un CTA corregido de $23,409.90. En este sentido, la mejor solución obtenida en este trabajo es alrededor de $8 más cara que la mejor solución conocida para el problema abordado.

V. Conclusiones

En este trabajo se desarrolla una metodología secuencial de tres pasos para la síntesis de redes de intercambio de calor. El problema de número mínimo de apareamientos supone un gasto computacional significativo en problemas de gran escala, por esta razón se propone destinar un tiempo fijo para la solución del problema y desarrollar un diseño inicial con el número de apareamientos alcanzados, a su vez se toma ventaja de los intervalos de temperatura utilizados para formular el modelo de transporte diseñando una red inicial sobreestimada que es aprovechada por la estrategia de optimización con multi-arranque, la cual permite inicializar los valores de las variables de decisión con diferentes valores aleatorios para la solución de un modelo de PNL que minimiza el CTA y elimina equipos redundantes, permitiendo determinar diferentes soluciones óptimas locales.

Finalmente se incorpora una estrategia iterativa mediante la variación al parámetro HRAT para plantear diferentes diseños iniciales que a su vez pueden contener diferentes redes de intercambio de calor óptimas, incrementando las posibilidades de encontrar una solución de bajo costo.

Se resolvió el problema de la literatura 20SP1 para valorar la capacidad del método, se demostró que no es necesario resolver el problema de número mínimo de apareamientos a optimalidad global, el cual es el principal cuello de botella en las metodologías secuenciales, para alcanzar soluciones competitivas. Tomar ventaja de los grados de libertad otorgados por un diseño base con un número de intercambiadores sobreestimado, que a su vez se encuentren relacionados a un número de apareamientos cercanos al óptimo, proporciona la oportunidad de que la estrategia de optimización determine soluciones que pueden tener asociado un CTA competitivo contenidas en dicho diseño base. La solución obtenida se encuentra a penas 8 $/año por encima de la mejor solución de la literatura.

Reconocimientos

El primer autor desea agradecer el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para cursar el doctorado 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] K.C. Furman, N.V. Sahinidis, “Computational complexity of heat exchanger network synthesis”, Computers and Chemical Engineering, vol. 25(9-10), pp. 1371-1390, 2001.

[2] T.F. Yee, I.E. Grossmann, “Simultaneous optimization models for heat integration—II. Heat exchanger network synthesis”, Computers and Chemical Engineering, vol. 14(10), pp. 1165-1184, 1990.

[3] A.R. Ciric, C.A. Floudas, “Heat exchanger network synthesis without decomposition”, Computers and chemical engineering, vol. 15(6), pp. 385-396, 1991.

[4] K.F. Huang, I.A. Karimi, “Simultaneous synthesis approaches for cost-effective heat exchanger networks” Chemical Engineering Science, vol. 98, pp. 231-245, 2013.

[5] L.T. Biegler, I.E. Grossmann, A.W. Westerberg, “Systematic Methods for Chemical Process Design”, Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1997.

[6] J. Cerda, A.W. Westerberg, D. Mason, B. Linnhoff, “Minimum utility usage in heat exchanger network synthesis—A transportation problem”, Chemical Engineering Science, vol. 38(3), pp. 373-387, 1983.

[7] S.A. Papoulias, I.E. Grossmann, “A structural optimization approach in process synthesis—II: Heat recovery networks”, Computers and Chemical Engineering, vol. 7(6), pp. 707-721, 1983.

[8] J. Cerda, A.W. Westerberg, “Synthesizing heat exchanger networks having restricted stream/stream matches using transportation problem formulations”, Chemical Engineering Science, vol. 38(10), pp. 1723-1740, 1983.

[9] C.A. Floudas, A. R. Ciric, I.E. Grossmann, “Automatic synthesis of optimum heat exchanger network configurations”, AIChE Journal, vol. 32(2), pp. 276-290, 1986.

[10] Y. Chen, I.E.Grossmann, D.C. Miller, “Computational strategies for large-scale MILP transshipment models for heat exchanger network synthesis” Computers and Chemical Engineering, vol. 82, pp. 68-83, 2015.

[11] A. Nemet, A.J. Isafiade, J.J. Klemeš, Z. Kravanja, “Two-step MILP/MINLP approach for the synthesis of large-scale HENs”, Chemical Engineering Science, vol. 197, pp. 432-448, 2019.

[12] R.I. Núñez-Serna, J.M. Zamora, “NLP model and stochastic multi-start optimization approach for heat exchanger networks”, Applied Thermal Engineering, vol. 94, pp. 458-471, 2016.

[13] K.C. Furman, N.V. Sahinidis, “Approximation algorithms for the minimum number of matches problem in heat exchanger network synthesis”, Industrial and engineering chemistry research, vol. 43(14), pp. 3554-3565, 2004.

[14] R. Anantharaman, I. Nastad, B. Nygreen, T. Gundersen, “The sequential framework for heat exchanger network synthesis—The minimum number of units sub-problem”, Computers and Chemical Engineering, vol. 34(11), pp. 1822-1830, 2010.

[15] D. Letsios, G. Kouyialis, R. Misener, “Heuristics with performance guarantees for the minimum number of matches problem in heat recovery network design”, Computers and Chemical Engineering, vol. 113, pp. 57-85, 2018.

[16] L.E. Pedroza, J.M. Zamora, “Método híbrido para la síntesis de redes de intercambio de calor” Puerto Vallarta, Jalisco: XXXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ, 2016.

[17] B. Linnhoff, E. Hindmarsh, “The pinch design method for heat exchanger networks”, Chemical Engineering Science, vol. 38(5), pp. 745-763, 1983.

[18] I.E. Grossmann, R.W.H. Sargent, “Optimum design of heat exchanger networks”, Computers and Chemical Engineering, vol. 2(1), pp. 1-7, 1978.

[19] G. Athier, P. Floquet, L. Pibouleau, S. Domenech, “Synthesis of heat-exchanger network by simulated annealing and NLP procedures”, AIChE journal, vol. 43(11), pp. 3007-3020, 1997.

[20] M.K. Belkebir, Conception de RCseaux d’Échangeurs de Chaleur. PhD Thesis, Inst. Nat. Polytech. de Toulouse, Toulouse1989.

Síntesis secuencial de redes de intercambio de calor con equipos de coraza y tubos 1-2

Hernán Teódulo Cortés-Monroy, Juan Manuel Zamora-Mata
Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica
Universidad Autónoma Metropolitana – Unidad Iztapalapa
Ciudad de México, MEXICO
jmzm@xanum.uam.mx

***Resumen*— Se presenta una metodología secuencial con dos etapas para la síntesis de redes de intercambio de calor con equipos de coraza y tubos 1-2. En la primera etapa se utiliza la metodología de punto de pliegue, con el propósito de obtener metas de diseño para i) la recuperación de energía y uso de servicios auxiliares; ii) el área total de intercambio de calor, número total de corazas 1-2; y iii) el costo total anual (CTA) de la red. En las metas de área con corazas 1-2 se utiliza el método de diseño X_p para estimar el factor de corrección (F_T) y el número de corazas 1-2 por unidad. Las metas de diseño se obtienen para diferentes valores de la diferencia de temperaturas para la recuperación de calor (HRAT), con la finalidad de obtener el valor de HRAT asociado a la meta estimada del CTA mínimo. Para efectos de comparación, se obtienen las metas de diseño para redes con corazas 1-1 y 1-2. En la segunda etapa de la metodología se sintetiza un diseño de red con la recuperación máxima de energía (MER), asociada al HRAT que minimiza la meta del CTA. Con base en el diseño de la red MER se desarrolla un modelo de programación no lineal y se resuelve minimizando el CTA. La efectividad de la metodología se muestra resolviendo un caso de estudio de la literatura. Los resultados muestran que en la primera etapa de la metodología se puede obtener un diseño de red competitivo y, en la segunda etapa, es posible mejorar el diseño de red establecido mediante la redistribución de cargas térmicas, áreas de intercambio de calor y temperaturas intermedias, para reducir el costo total anual de la red.**

Keywords*—Recuperación de calor, redes de intercambio de calor, intercambiadores de coraza y tubos 1-2, síntesis secuencial, metas de diseño.

I. Introducción

En la industria de procesos se emplea una cantidad considerable de energía térmica de alta calidad para transformar las materias primas en productos finales [1]; y a su vez, se obtiene una cantidad considerable de calor residual. Para cubrir estas necesidades energéticas, se utilizan servicios auxiliares de calentamiento y servicios auxiliares de enfriamiento. El uso intensivo de estos servicios auxiliares tiene como consecuencia un costo de operación elevado y la contaminación del medio ambiente. En la industria de procesos, las redes de intercambio de calor representan una alternativa para la reducción en el uso de servicios auxiliares y un incremento en la eficiencia energética, que se puede reflejar en un beneficio económico y ambiental [2].

Para abordar el problema de síntesis de redes de intercambio de calor existen dos enfoques generales. El primer enfoque se basa en la metodología de punto de pliegue [3] (MPP), que determina de forma secuencial metas de diseño como: la recuperación de energía y uso de servicios auxiliares, área mínima de intercambio de calor, número mínimo de intercambiadores de calor y el costo total anual (CTA) de la red. Las metas se obtienen para diferentes valores de la diferencia de temperaturas que determina el nivel de recuperación de calor (Heat Recovery Approach Temperature, HRAT), con la finalidad de obtener el valor de HRAT que minimiza la meta del CTA. Esta metodología proporciona una buena base para orientar el diseño de una red de intercambio de calor, pero no asegura obtener la red que implique el menor costo total anual [2].

El segundo enfoque de síntesis se basa en la programación matemática y el uso de técnicas propias del área de la optimización. En este enfoque, generalmente se determina de forma simultánea las metas de diseño y el diseño final. En este aspecto, la síntesis de una red se realiza resolviendo un modelo matemático de programación no lineal entera mixta (PNL-EM), asociado a una superestructura, que es una representación generalizada que contiene múltiples diseños de red. Sin embargo, un problema inherente a los métodos de programación matemática es una alta demanda computacional, dependiendo del tamaño y la complejidad del problema y otra desventaja es que, los modelos utilizados exhiben características no convexas, que pueden generar múltiples soluciones sub-óptimas.

En la literatura existen pocos trabajos que abordan la síntesis de redes de intercambio de calor con equipos de coraza y tubos 1-2, a pesar de que es uno de los equipos de transferencia de calor más comúnmente usado en la industria [4,5]. Los equipos de coraza y tubos 1-2 presentan ventajas respecto a los intercambiadores de calor a contracorriente 1-1, tales como: menor ensuciamiento por deposición, mayores gradientes de presión en el lado de los tubos y coraza, un área mayor de transferencia de calor por coraza, fácil limpieza mecánica, mejores coeficientes de transferencia de calor en el lado de los tubos y menor superficie en planta [5,6,7]. Sin embargo, realizar la síntesis de red de intercambio de calor con corazas 1-2, representa un reto debido a la complicación de los cálculos para determinar el número de equipos de coraza y tubos 1-2 y el factor de corrección (F_T) para la diferencia de temperatura media logarítmica (*LMTD*), que es

Reconocimientos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnoligía (CONACyT) y al Laboratorio de Síntesis, Optimización y Simulación de Procesos (SOS) del Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (UAM-I)

una medida de la desviación de las fuerzas motrices ideales, debido a los dos pasos de tubos por coraza.

Se han desarrollado metodologías para determinar, por ejemplo: metas de área para el número mínimo de corazas 1-2 en una red de intercambio de calor [6]; el diseño óptimo de una unidad que contiene múltiples corazas 1-2 conectadas en serie, con el costo mínimo de inversión [7,8]; la síntesis de redes de intercambio de calor con corazas 1-2 utilizando un algoritmo genético como técnica de optimización [9]; la síntesis de redes de intercambio de calor con el diseño a detalle de los equipos de transferencia de calor [10]; la síntesis de una red de intercambio de calor con corazas 1-2 mediante una metodología denominada "Hypertargets" [11] y la síntesis de redes con intercambiadores de calor de múltiples pasos con el número óptimo de corazas y tubos utilizando la metodología de punto de pliegue [4].

Debido a la complejidad combinatoria, aunado a las características no convexas que presentan los modelos utilizados, las metodologías de síntesis descomponen el problema en dos o más etapas, que requieren de un proceso iterativo para obtener el diseño final. Cada etapa consiste en resolver un modelo de PNL-EM, por lo tanto, en cada etapa existe la posibilidad de que las técnicas de optimización queden atrapadas en una solución óptima local de mala calidad; lo que puede llevar a tomar una mala decisión de diseño sobre la mejor estructura o los valores adecuados de las variables de decisión [2].

En este trabajo se presenta una metodología secuencial para la síntesis de redes de intercambio de calor con equipos de coraza y tubos 1-2 que consiste de dos etapas. En la primera etapa de la metodología se determinan metas de diseño en función de diferentes valores de HRAT para obtener el nivel de recuperación de energía que minimiza el CTA de la red. En la segunda etapa, se sintetiza de forma heurística el diseño de una red con la máxima recuperación de energía (MER), con base en el valor de HRAT seleccionado. Para calcular el CTA de la red MER con corazas 1-2, se utiliza el método de diseño X_p [12]. Posteriormente se desarrolla un modelo de programación no lineal (PNL) asociado a la topología de la red MER y se resuelve para evolucionar del diseño obtenido, minimizando el CTA de la red de intercambio de calor con equipos de coraza y tubos 1-2.

II. METODOLOGÍA

A continuación, se describen de forma breve los pasos de la metodología de síntesis secuencial para obtener un diseño óptimo de una red de intercambio de calor con equipos de coraza y tubos 1-2.

A. Metas de diseño

1) Meta de energía: La meta de energía consiste en determinar la cantidad de energía que es posible recuperar (q_{REC}), la cantidad de energía que se va a suministrar mediante servicios auxiliares de calentamiento (q_{HU}) y la cantidad de energía que se va a extraer mediante servicios auxiliares de enfriamiento (q_{CU}). Estas metas se determinan para un valor de HRAT, utilizando el algoritmo de la tabla del problema (Problem Table Algorithm [3]) o las curvas compuestas (CC) [3]. Para mas detalles sobre la estimación de las metas de energía y uso de servicios auxiliares, vea Linnhoff y Hindmarsh [3] y Smith [5].

2) Meta de área total mínima de intercambio de calor y meta del número mínimo de corazas 1-2: La meta de área total mínima para una red de intercambio de calor con equipos de coraza y tubos 1-2 tambien está asociada a un HRAT. Para determinar esta meta, primero se debe determinar el área de intercambio de calor que se requiere por intervalos de entalpía $k \in K$. Los intervalos de entalpia se obtienen de las CC. Cada intervalo de entalpía representa una unidad de intercambio de calor, que puede estar conformada por un arreglo de corazas 1-2 conectadas en serie. Para determinar el área por intervalo de entalpía (A_k), se requiere estimar el número de corazas 1-2 ($N_{shells,k}$) y el factor de corrección ($F_{T,k}$) asociado a cada una de las corazas 1-2 en el intervalo de entalpía k. Para estimar el $N_{shells,k}$ y el $F_{T,k}$ se utiliza el método de diseño X_p por intervalo de entalpía.

a) Método de diseño X_p por intervalo de entalpía: El método de diseño X_p [12] evita la complicación iterativa del método de diseño F_T [13]. El método de diseño X_p utiliza, al igual que el método F_T, dos parámetros adimensionales (R y P); el primero relaciona los flujos de capacidad calorífica de las corrientes de proceso involucradas en el intercambio de calor por intervalo de entalpía y se denota con la letra (R_k) y el segundo parámetro es la efectividad térmica total (P'_k) de la unidad o intervalo k.

$$R_k = \frac{T_{H,k} - T_{H,k+1}}{T_{C,k} - T_{C,k+1}} = \frac{FCp_{C,k}}{FCp_{H,k}} \quad k \in K \tag{1}$$

$$P'_k = \frac{T_{C,k} - T_{C,k+1}}{T_{H,k} - T_{C,k+1}} \quad k \in K \tag{2}$$

Donde $T_{H,k}$ y $T_{H,k+1}$ representan la temperatura superior e inferior asociadas a las corrientes de proceso calientes en el intervalo k. $T_{C,k}$ y $T_{C,k+1}$ representan la temperatura superior e inferior asociadas a las corrientes de proceso frías en el intervalo k.

El número de corazas 1-2 por intervalo de entalpía k ($N_{shells,k}$) se calcula con (3) si $R_k \neq 1$:

$$N_{shells,k} = \frac{\ln\left(\dfrac{1 - R_k \cdot P'_k}{1 - P'_k}\right)}{\ln(W_k)} \quad k \in K \tag{3}$$

Donde

$$W_k = \frac{R_k + 1 + \sqrt{R_k^2 + 1} - 2 \cdot X_p \cdot R_k}{R_k + 1 + \sqrt{R_k^2 + 1} - 2 \cdot X_p} \quad k \in K \tag{4}$$

Si $R_k = 1$, $N_{shells,k}$ se calcula con (5):

$$N_{shells,k} = \frac{P'_k}{1 - P'_k}\left(\frac{1 + \frac{\sqrt{2}}{2} - X_p}{X_p}\right) \quad k \in K \tag{5}$$

Se recomienda utilizar un valor de X_p = 0.9 [5,6,11,12] para asegurar que el factor de corrección $F_{T,k} \geq 0.75$, de otra forma, podría llevar a diseños deficientes de intercambiadores de coraza y tubos 1-2.

La efectividad térmica de cada coraza 1-2 en el intervalo k (P_k), se calcula con (6) si $R_k \neq 1$

$$P_k = \frac{\left[\frac{1-R_k \cdot P'_k}{1-P'_k}\right]^{\frac{1}{N_{shells,k}}} - 1}{\left[\frac{1-R_k \cdot P'_k}{1-P'_k}\right]^{\frac{1}{N_{shells,k}}} - R_k} \quad k \in K \qquad (6)$$

Si $R_k = 1$, P_k se calcula con (7):

$$P_k = \frac{P'_k}{1-P'_k \cdot N_{shells,k} + N_{shells,k}} \quad k \in K \qquad (7)$$

El factor de corrección ($F_{T,k}$) para cada intercambiador de calor de coraza y tubos 1-2 en el intervalo k, se calcula con (8).

$$F_{T,k} = \frac{\sqrt{R_k^2+1} \cdot \ln\left[\frac{1-P_k}{1-R_k \cdot P_k}\right]}{(R_k-1) \cdot \ln\left[\frac{2-P_k\left(R_k+1-\sqrt{R_k^2+1}\right)}{2-P_k\left(R_k+1+\sqrt{R_k^2+1}\right)}\right]} \quad k \in K \ (8)$$

El área (A_k) por intervalo de entalpía k se calcula con (9):

$$A_k = \frac{1}{F_{T,k} \cdot LMTD_k}\left[\sum_{i \in I} \frac{q_{i,k}}{h_{i,k}} + \sum_{j \in J} \frac{q_{j,k}}{h_{j,k}}\right] \quad k \in K \qquad (9)$$

Donde $i \in I$ son las corrientes de proceso calientes, $j \in J$ son las corrientes de proceso frías; $q_{i,k}$ y $q_{j,k}$ son las cargas térmicas en el intervalo de entalpía k de las corrientes i y j, respectivamente; h_i y h_j son los coeficientes de película de transferencia de calor de las corrientes i y j, respectivamente y $LMTD_k$ es la diferencia media logarítmica de temperaturas en el intervalo k. La meta de área total mínima se determina por arriba (A_{aPP}) y por abajo (A_{bPP}) del punto de pliegue (PP). Adicionalmente, se corrige $N_{shells,k}$ debido al número de corrientes que participan en intervalo de entalpía k. Posteriormente se incluye la contribución del número de corazas por cada corriente de proceso. Para más detalles sobre la estimación de la meta de área total mínima con equipos de coraza y tubos 1-2, vea Smith [5] y Ahmad y col. [6].

3) Meta del costo total anual para una red con corazas 1-2: El costo total anual consiste en la suma del costo de capital anualizado y el costo anual de operación. El costo de capital anualizado se estima con (10). Este cálculo se realiza por arriba (aPP) y por abajo (bPP) del punto de pliegue. El costo de capital anualizado por arriba del punto de pliegue (CCA_{aPP}) es:

$$CCA_{aPP} = N_{shells,aPP} \cdot f_a \left[CF + CA \cdot \left[\frac{A_{aPP}}{N_{shells,aPP}}\right]^{\alpha}\right] \qquad (10)$$

Donde $N_{shells,aPP}$ es el número total de corazas por aPP, f_a es el factor de anualización, CF es el cargo fijo por coraza 1-2 en (\$), CA es el costo unitario del área de intercambio de calor en (\$/m^2), α es un exponente de costo para el área, con $0 \leq \alpha \leq 1$, y A_{aPP} es el área total por arriba del punto de pliegue en (m^2). El CCA_{bPP} por abajo del punto de pliegue se calcula con (10), con el número total de corazas ($N_{shells,bPP}$) y el área total (A_{bPP}) por abajo del punto de pliegue, respectivamente. El costo anual de operación para los servicios auxiliares de calentamiento (CAO_{HU}) y enfriamiento (CAO_{CU}) se calculan con (11) y (12), respectivamente.

$$CAO_{HU} = C_{HU} \cdot q_{HU} \qquad (11)$$

$$CAO_{CU} = C_{CU} \cdot q_{CU} \qquad (12)$$

Donde C_{HU} y C_{CU} son los costos anuales unitarios por kW (\$/año kW) de servicios de calentamiento y servicios de enfriamiento, respectivamente.

El CTA de una red de intercambio de calor con equipos de coraza y tubos 1-2 se determina con (13),

$$CTA = COA_{HU} + COA_{CU} + CCA_{aPP} + CCA_{bPP} \quad (13)$$

Este procedimiento se realiza para diferentes valores de HRAT, con el propósito de obtener el HRAT asociado al CTA mínimo.

4) Súper-metas 1-2: Las súper-metas 1-2 consisten en la colección de las metas de i) recuperación de energía y uso de servicios auxiliares; ii) meta de área total mínima, la meta del número mínimo de corazas 1-2 en la red y iii) la meta del costo total anual para una red con corazas 1-2, para los diferentes valores de HRAT analizados. Con base en las súper-metas 1-2 se determina el valor de HRAT asociado al CTA mínimo.

B. Síntesis y diseño de una red de intercambio de calor con la máxima recuperación de energía (MER)

Una red MER debe cumplir con las metas de energía asociadas al HRAT que minimiza la meta del CTA de la red. El proceso de síntesis se comienza a partir del PP, utilizando los algoritmos de las Figs. 1 y 2. Posteriormente se colocan las unidades necesarias para suministrar el total de los servicios auxiliares q_{HU} y q_{CU}.

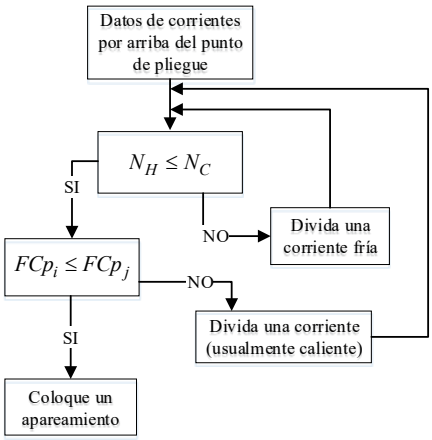


Fig. 1. Algoritmo de síntesis y diseño para una red de intercambio de calor por arriba del punto de pliegue [3].

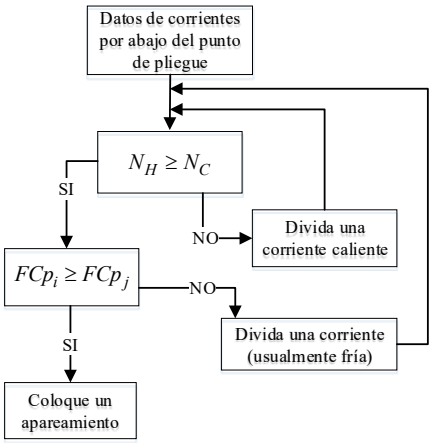


Fig. 2. Algoritmo de síntesis y diseño para una red de intercambio de calor por abajo del punto de pliegue [3].

Donde N_H y N_C representan el número de corrientes calientes y frías, respectivamente; FCp_i y FCp_j representan el flujo de capacidad calorífica de una corriente caliente y fría, respectivamente.

1) Optimización de una red MER: Con base en el diseño establecido de una red MER, se desarrolla un modelo de PNL para minimizar el CTA de la red. El modelo se resuelve para determinar los mejores valores posibles para la distribución óptima de cargas térmicas, temperaturas intermedias, áreas de intercambio de calor, número de corazas 1-2, el factor de corrección F_T, la *LMTD* y la efectividad térmica de cada coraza 1-2.

III. Resultados

La metodología de síntesis secuencial para el diseño de redes de intercambio de calor con corazas 1-2, presentada en la sección previa, se aplica a un caso de estudio.

A. Caso de Estudio 10BK1

Este caso de estudio consiste de 7 corrientes calientes y 3 corrientes frías de una planta de destilación de petróleo crudo, con un servicio de calentamiento y agua como servicio de enfriamiento. En la Tabla 1 se presentan los datos de las corrientes y la información de costos del Caso de Estudio 10BK1, propuesto por Briones y Kokossis [11].

En la Fig. 3 se presenta la mejor solución asociada a un diseño de red con corazas 1-2, reportada por Briones y Kokossis para el Caso de Estudio 10BK1. Estos autores utilizan una metodología denominada "Hypertargets", que consiste en resolver un modelo de PNL para determinar metas de área con corazas 1-2 y un modelo de PNL para obtener un diseño de red en función de las metas de área; en este último modelo de PNL fijan el consumo de servicios auxiliares de calentamiento en 100,000 kW. En ambos modelos utilizan la aproximación de Paterson para la *LMTD*. El CTA reportado para el diseño de la Fig. 3 es de 8,630.5 k$/año. Para efectos de comparación directa con la metodología presentada en este trabajo, el CTA y el diseño de la Fig. 3 se evalúan utilizando la *LMTD*.

Tabla 1. Datos para el Caso de Estudio 10BK1 [11]

Corrientes	FCp (kW/°C)	Ts (°C)	To (°C)	h (kW/m^2 °C)
H1	470	140	40	16
H2	825	160	120	2
H3	42.42	210	45	0.9
H4	100	260	60	0.8
H5	357.14	280	210	0.4
H6	50	350	170	0.1
H7	136.36	380	160	0.08
C1	826.09	270	385	0.8
C2	500	130	270	0.44
C3	363.64	20	130	0.08
HU	-	450	310	0.1
CU	-	20	25	2.3

Costo por coraza 1-2 en ($):20,000+1,200(A[m^2])$^{0.83}$
Costo anual unitario de calentamiento: 40 $/kW año
Costo anual unitario de enfriamiento: 4 $/kW año
Periodo de vida de la planta: 5 años; Tasa de interés: 15 %

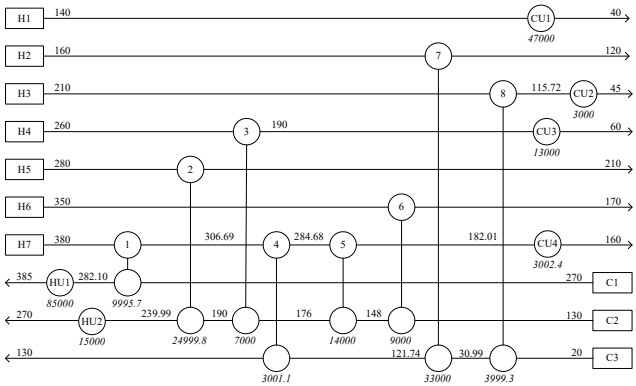


Fig. 3. Diseño de red con equipos de coraza y tubos 1-2 para el Caso de estudio 10BK1, con un CTA de 8,630,500 $/año, reportado por Briones y Kokossis [11] y un CTA verificado de 8,737,647 $/año (usando la LMTD) (se muestran las temperaturas en (°C) en fuente normal y las cargas térmicas (kW) en cursivas).

El diseño de la Fig. 3 utiliza 18 corazas 1-2 en total; cada una de las unidades 2 y 3, requieren 2 corazas 1-2 y la unidad del servicio de calentamiento HU1 requiere 3 corazas 1-2. El área total de intercambio de calor en la red, usando la *LMTD* es de 51,757.15 m^2, con un q_{HU} = 100,000 kW, un q_{REC} = 104,995.9 kW y un q_{CU} = 66,002.4 kW. Estas metas de energía corresponden a un HRAT equivalente de 54.3 °C. El CTA revisado, usando la *LMTD*, es de 8,737,647 $/año.

B. Primera etapa de la metodología

La Tabla 2 muestra, para el Caso de Estudio 10BK1, las súper-metas 1-1, que se obtienen aplicando la metodología de punto de pliegue [3] y en la Tabla 3 se presentan las súper-metas 1-2. En las Tablas 2 y 3 se resaltan en negritas los valores de HRAT asociados al CTA mínimo para una red con equipos de coraza y tubos 1-1 y 1-2, respectivamente.

En la Fig. 4, se comparan, las súper-metas 1-1 versus las súper-metas 1-2. Se puede observar que el costo total anual incrementa 18.6 % en promedio cuando se utilizan equipos de coraza y tubos 1-2, debido a que, se requiere de un área de intercambio de calor mayor y de un número mayor de corazas 1-2, por lo tanto, el costo de capital anualizado se incrementa. El HRAT asociado al CTA mínimo de las súper-metas 1-1

corresponde a 40 °C con un CTA de 7,590,645 $/año. En las súper-metas 1-2, existen dos valores de HRAT asociados a diferentes CTA mínimos; el primero corresponde a un HRAT de 50 °C con un CTA de 8,994,819 $/año y el segundo corresponde a un HRAT de 80 °C con un CTA de 8,970,823 $/año, que es 0.26 % menor comparado con la meta del CTA asociado al HRAT de 50 °C.

Tabla 2. Súper-metas 1-1 para el caso de estudio 10BK1[a].

HRAT (°C)	No. de corazas 1-1	A_T (m^2)	q_{HU} (kW)	CTA ($/año)
5	13	85,109.10	76,380.35	9,781,904
10	13	69,487.12	78,880.35	8,842,608
20	14	54,751.24	83,880.35	8,037,711
30	15	47,405.57	88,880.35	7,730,396
40	**14**	**43,363.51**	**92,864,35**	**7,590,645**
50	15	40,096.45	97,864.35	7,694,265
60	15	38,047.84	102,864.35	7,739,481
70	15	36,519.82	107,864.35	7,823,691
80	15	34,796.91	112,864.35	7,876,688
90	15	33,963.54	117,864.35	8,019,998

[a.] Usando la metodología de Punto de Pliegue [3].

Tabla 3. Súper-metas 1-2 para el caso de estudio 10BK1[a].

HRAT (°C)	No. de corazas 1-2	A_T (m^2)	q_{HU} (kW)	*CTA* ($/año)
5	51	111,378.23	76,380.35	14,292,212
10	38	90,840.39	78,880.35	12,206,204
20	28	71,587.56	83,880.35	10,429,936
30	22	62,262.84	88,880.35	9,643,860
40	20	51,196.11	92,864,35	9,188,681
50	**18**	**53,017.97**	**97,864.35**	**8,994,819**
60	17	50,348.09	102,864.35	9,006,820
70	17	48,371.62	107,864.35	9,180,274
80	**15**	**46,189.78**	**112,864.35**	**8,970,823**
90	15	45,126.00	117,864.35	9,093,285

[b.] Usando la metodología de Síntesis Secuencial de este trabajo, en donde el número total de corazas 1-2 que se presenta es, sin restricción de área máxima por coraza.

C. Segunda etapa de la metodología

Por otra parte, en la segunda etapa de la metodología se obtuvo el diseño de una red MER (Fig. 5). Este diseño cuenta con un lazo cerrado entre la unidad 1 y la unidad 4. La evaluación del diseño de la red MER se realiza con el método de diseño X_p [12]. Este diseño utiliza 16 corazas 1-2 en total. Solo la unidad HU1 de servicios de calentamiento requiere 3 corazas 1-2. El área total de intercambio de calor en la red es de 38,016.71 m^2, con un q_{HU} = 112,864.35 kW, un q_{REC} = 92,136.4 kW y un qCU = 78,861.9 kW, que corresponden a un HRAT = 80 °C. El costo total anual de la red MER es de 8,250,081 $/año.

Con base en el diseño de red MER de la Fig. 5, se desarrolla un modelo de PNL. Al resolver el modelo de PNL se logra reducir el CTA de la red mediante la redistribución óptima de las cargas térmicas, que están en función de las temperaturas intermedias, el área de intercambio de calor, el factor de corrección, la *LMTD*, el número de corazas 1-2 y la efectividad térmica de cada coraza. En la Fig. 6 se presenta un diseño óptimo de una red de recuperación de calor con corazas 1-2, asociado a la solución del modelo de PNL. El diseño de la Fig. 6 utiliza 16 corazas 1-2 en total. Solo la unidad HU1 de servicios de calentamiento utiliza 3 corazas 1-2. El área total de intercambio de calor en la red es de 40,318.92 m^2, con un q_{HU} = 106,128.75 kW, un q_{REC} = 98,872 kW y un q_{CU} = 72,126.3 kW, Estas metas de energía corresponden a un HRAT equivalente de 66.5 °C. El CTA del diseño óptimo de la red de intercambio de calor con equipos de coraza y tubos 1-2 (Fig. 6) es de 8,130,437 $/año.

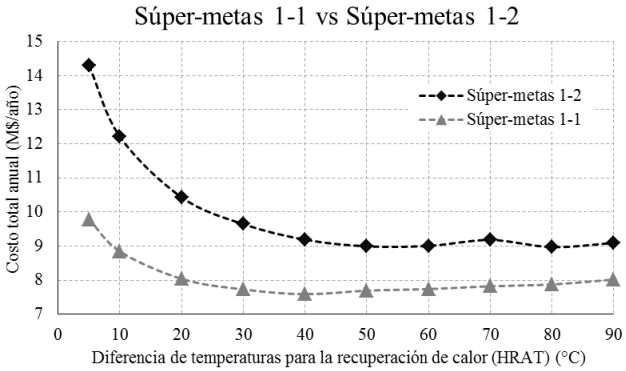


Figura 4. Comparación de las súper-metas 1-1 y 1-2 para el Caso de Estudio 10BK1; se muestra el CTA en función del HRAT.

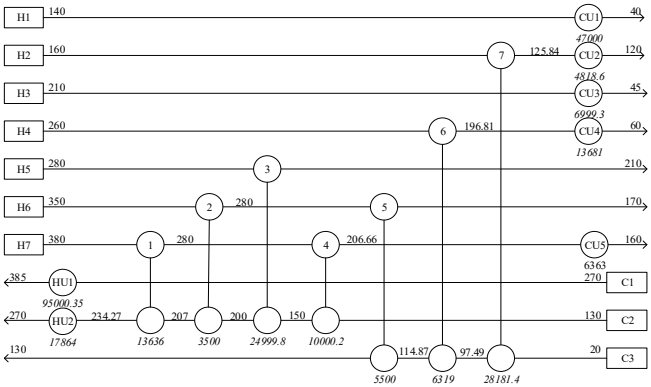


Figura 5. Diseño de red MER con equipos 1-2 para el Caso de Estudio 10BK1, asociado a un HRAT = 80 °C, con un *CTA* de 8,250,081 $/año (se muestran las temperaturas en (°C) en fuente normal y las cargas térmicas (kW) en cursiva).

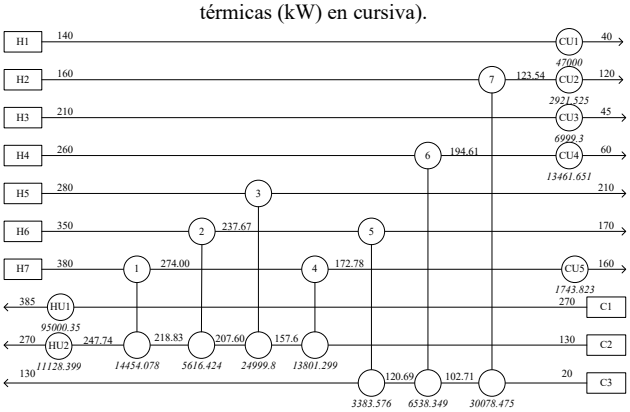


Figura 6. Diseño óptimo de red con corazas 1-2 para el Caso de Estudio 10BK1, con un CTA de 8,130,437 $/año (se muestran las temperaturas en (°C) en fuente normal y las cargas térmicas (kW) en cursiva).

Tabla 4. Tabla comparativa de diseños de red con equipos 1-2 para el caso de estudio 10BK1.

Autor	Metodología	ΔT (°C)	CTA ($/año)		HRAT (°C)	q_{HU} (kW)	A_T (m^2)	N_{shells}	Topología[c] R, H, C
			Reportado	*LMTD*					
Briones y Kokossis [11], Fig. 3	Hypertargets	Paterson	8,630,500	8,737,647	54.3	100,000	51,757.15	18	8, 2, 4
Este trabajo, Fig. 6	Síntesis secuencial	*LMTD*	-	8,130,437	66.5	106,128.75	40,318.92	16	7, 2, 5

[c.] R es el número de unidades de recuperación de calor, H es el número de unidades de servicios auxiliares de calentamiento y C es el número de unidades de servicios de enfriamiento.

D. Análisis de resultados

Las metas de diseño que se muestran en la Tabla 3, presentan una desviación considerable. Por ejemplo, el CTA del diseño óptimo de red de la Fig. 6, que es de 8,130,437 $/año, está 10.8 % por debajo de la meta del CTA 1-2 de 9,119,565 $/año, que está asociado a un HRAT equivalente de 66.5 °C. Sin embargo, la tendencia de las Súper-metas 1-2 (Fig. 4), parece ser correcta.

Por otra parte, al resolver el modelo de PNL asociado al diseño de red MER de la Fig. 5, se obtuvo una solución óptima local con un CTA de 8,130,437.75 $/año, que representa una reducción del 6.95 % comparado con el CTA del diseño de la Fig. 3; y la reducción del CTA del diseño de la Fig. 6 con respecto al diseño de red MER (Fig. 5), corresponde a una reducción del 1.45 %. Se puede observar que, aunque los diseños de las Figs. 5 y 6 presentan la misma topología, la distribución de cargas térmicas en ambos diseños es significativamente diferente; a excepción de las unidades HU1, 3, CU1 y CU3, que tienen las mismas cargas térmicas de 95,000.35 kW, 24,999.8 kW, 47,000 kW y 6999.3 kW, respectivamente. El diseño de la Fig. 6 muestra que, la aplicación de la metodología propuesta, permite obtener un diseño óptimo competitivo de una red de intercambio de calor con equipos 1-2.

En la Tabla 4 se comparan las características principales del mejor diseño reportado en la literatura para el Caso de Estudio 10BK1 (Fig. 3), contra el diseño óptimo desarrollado en este trabajo (Fig. 6). Por ejemplo, el diseño de la Fig. 6 utiliza dos corazas 1-2 menos, respecto al diseño de la Fig. 3. Esto significa que el diseño de la Fig. 6 logra una mejor integración de calor entre las corrientes de proceso con menos corazas 1-2.

IV. Conclusiones

Debido a la complejidad combinatoria en el problema de síntesis de redes de intercambio de calor, aunado al cálculo del factor de corrección y el cálculo del número de equipos de coraza y tubos 1-2 en una red de intercambio de calor, las metodologías de programación matemática de síntesis en un solo paso pueden quedar atrapadas fácilmente en una solución de baja calidad. Por otra parte, las metodologías de síntesis secuencial, en donde, en cada paso de la secuencia se resuelve un modelo de PNL, presentan el mismo problema que las metodologías de síntesis en un solo paso. Por lo tanto, la metodología presentada, aunque no garantiza obtener una solución global, permite en la primera etapa, identificar una región donde posiblemente se obtendrán diseños competitivos basados en las metas de diseño obtenidas, para posteriormente, en la segunda etapa, evolucionar el diseño mediante la distribución óptima de cargas térmicas, temperaturas intermedias, área de intercambio de calor, factores de corrección, las *LMTD* de cada coraza, así como la efectividad térmica de las mismas. Esta última etapa se enfoca en la optimización de una topología redundante pre-establecida, que no ha recibido mucha atención en la literatura, pero que, sin embargo, presenta una excelente oportunidad para reducir los costos totales anuales de la red.

Referencias

[1] Cortés-Monroy, H. T. (2015). "Integración térmica óptima con equipos de coraza y tubos 1-2: caso de estudio 10BK1". Proyecto Terminal de Licenciatura en Ingeniería en Energía. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, México.

[2] Nuñez-Serna, R. I., y Zamora-Mata, J. M. (2016). "NLP model and stochastic multi-start optimization approach for heat exchanger networks", *Applied Thermal Engineering*. No. 94. p. 458-471.

[3] Linnhoff, B., y Hindmarsh, E. (1983). "The pinch design method for heat exchanger networks". *Chemical Engineering Science*. No. 38. p. 745- 763.

[4] Sun, L., Luo, X., y Zhao, Y. (2015). "Synthesis of multipass heat exchanger network with the optimal number of shells and tubes based on pinch technology", *Chemical Engineering Research and Design*, No. 93. p. 185-193.

[5] Smith, R. (2005). "*Chemical Process: Design and integration*". John Wiley and Sons.

[6] Ahmad, S., Linnhoff, B., y Smith, R. (1990). "Cost optimun heat exchanger networks – 2 Targets and design for detailed capital cost models", *Computers Chemical Engineering*. No. 14(7) p. 751-767.

[7] Ponce-Ortega, J. M., Serna-González, M., Salcedo-Estrada, L. I., y Jiménez-Gutiérrez, A. (2006). "Minimum-investment design of multiple shell and tube heat exchangers using a MINLP formulation", *Chemical Engineering Research and Design*. No. 84. p. 905-910.

[8] Ponce-Ortega, J. M., Serna-González, M, y Jiménez-Guitiérrez, A. (2008). "Design and optimization of multipass heat exchangers", *Chemical Engineering and Processing*. No. 47. p. 906-913.

[9] Ponce-Ortega, J. M., Serna-González, M, y Jiménez-Guitiérrez, A. (2007). "Synthesis of multipass heat exchanger networks using genetic algorithms", *Computers and Chemical Engineering*. No. 32. p. 2320-2332.

[10] Ravagnani, M. A. S. S., y Caballero, J. A. (2007). "Optimal heat exchanger network synthesis with the detailed heat transfer equipment design", *Computers and Chemical Engineering*. No. 31. p. 1432-1448.

[11] Briones, V., y Kokossis, A. C. (1999). "Hypertargets: a conceptual programming approach for the optimization of industrial heat exchager networks – part III. Industrial applications". *Chemical Engineering Science*. No 54. p. 685-706.

[12] Ahmad, S., Linnhoff, B., y Smith, R. (1988). "Design multipass heat exchangers: an alternative approach", *Journal of Heat Transfer*. No. 110(2). p. 304-309.

[13] Bowman, R., Mueller, A. C., y Nagle, W. N. (1940). "Mean temperatura differences in design", *Trans ASME*. No. 62. p. 283-294.

Modelado de un reactor de lecho fluidizado turbulento a escala industrial para la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno

*D.U. Zamora Cisneros, R.S. Ruíz Martínez, C.O. Castillo Araiza
Grupo de Procesos de Transporte y Reacción en Sistemas Multifásicos, Depto. de Ingeniería de Procesos e Hidráulica
Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa
Ciudad de México, México
*iq_davidzamora@yahoo.com.mx,

Resumen— ***El reactor de lecho fluidizado parece ser una prometedora tecnología para la Deshidrogenación Oxidativa de Etano a Etileno (DHOE), contando con la posibilidad de operar en un estado isotérmico debido al rápido y excelente mezclado de las partículas dentro del recipiente. Dicha caracterísitca es benefica para aquellos procesos alltamente exotérmicos o que operan a relativas altas temperaturas donde se involucra el uso de hidrocarburos. No obstante, en la actualidad, aun no se cuenta con un equipo, siquiera a escala planta piloto, que estudie el comportamiento de este tipo de sistemas. Este trabajo presenta la simulación de un reactor de lecho fluidizado en regimen turbulento a escala industrial para la DHOE utilizando partículas catalíticas altamente activas y selectivas de MoVTeNbO tipo Geldart A. Las principales suposiciones son: flujo pistón del gas en el lecho denso por la minimización del retromezclado debido a la presencia de estructuras internas; perfecto mezclado de sólidos en el lecho denso debido a la alta tasa derecirculacion de sólidos arrastrados hacia el fondo del reactor, despues del paso a través de ciclones; gas y sólidos flujo pistón en el freeboard. Cinética de reacción de literatura es considerada para las simulaciones, acoplando la expresiones cuyas condiciones encajan con las consideradas en este trabajo, al modelo del reactor. El modelo es organizado en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias y algebraicas que describen los balances de masa y las expresiones para las velocidades de reacción, respectivamente. Los resultados númericos muestran altas selectividades operando el reactor en un rango de temperaturas alrededor de los 450 °C. La temperatura de operación y la tasa de alimentacion de etano/aire es variada con motivo de realizar un estudio de sensibilidad paramétrica para evaluar la conversión de etano y selectividad hacia el etileno, reduciendo la selectividad hacia los productos parcial y totalmente oxidados.***

Keywords— Fluidización, Regimen Turbulento, Deshidrogenación oxidativa, Etano, catalizador MoVTeNbO.

I. INTRODUCCIÓN

Actualmente, dentro de las principales materias primas con un peso significativo en la industria química se encuentran los derivados del petróleo. Siendo estos un pilar fundamental en la fabricación de productos químicos importantes para la industria en general, como el polietileno, óxido de etileno, dicloruro de etileno y estireno, entre otros [1]. Generalmente, para la obtención de estos productos se utilizan hidrocarburos insaturados tales como el etileno y propileno, componentes presentes en el gas natural, materia prima abundante y no aprovechada en su totalidad, caracterizados como compuestos con alta reactividad comúnmente utilizados en reacciones selectivas tales como: polimerización, oxidación, entre otras [2], [3]. Productos como el etileno son los principales bloques de construcción para la industria petroquímica, producidos a 800-850 °C en hornos industriales de grandes dimensiones. En la actualidad, se cuenta con una variedad restringida de tecnologías para su producción, es por ello que la comunidad científica, académica e industrial han focalizado su interés en encontrar tecnologías que puedan competir e incluso sustituir a las actuales.

Como alternativa surge la DHOE (1) como una de las más prometedoras opciones pues cuenta con ventajas tales como: (i) no estar limitada termodinámicamente $\Delta G^{\circ}_{298} = -128\,kJ/mol$; (ii) ser un proceso exotérmico operando alrededor de los 500 °C dándole una característica más eficaz respecto al ahorro energético y posicionándolo como un proceso atractivo bajo la óptica ambiental y económica [4]; (iii) un número limitado de productos de reacción observados; y (iv) no se espera la desactivación del catalizador por coque, atribuido a la presencia de oxígeno en el medio de reacción [4], [5].

$$C_2H_6 + 1/2\,O_2 \rightarrow C_2H_4 + H_2O;\ \Delta H^{\circ}_{298} = -105\,kJ/mol \quad (1)$$

En las últimas décadas se ha centrado la atención en el estudio de este tipo de sistemas oxidativos como una alternativa viable [6]. Sin embargo, aún no se cuenta con alguna unidad que opere a la DHOE si quiere a escala planta piloto, pues, de los principales obstáculos a superar para poder implementar a la DHOE como una tecnología para la aplicación industrial se tiene: (i) el diseño y síntesis de un catalizador afín que presente una actividad y selectividad a la producción de etileno y, que a su vez, reduzca la selectividad a productos secundarios no deseados y/o contaminantes y, (ii) el diseño de un conjunto de operaciones unitarias óptimas para este proceso, dentro de las cuales el reactor tiene el papel principal [4]. El siguiente estudio parte del hecho que se cuenta ya con estudios y experimentación sobre un catalizador prometedor cuya selectividad hacia el etileno es alta (MoVTeNbO) [7], por lo que se centrará en el segundo aspecto.

Los principales sistemas que se han estudiado para la DHOE en las últimas décadas han sido en sistemas de reactores de lecho fijo con membranas para la alimentación y control de la alimentación del oxígeno y de diferentes configuraciones utilizando catalizadores como catalizador VOx/γ-Al_2O_3 o de Ni/Nb/O [8]–[10]. Operando a una temperatura 590 y 740 °C con relaciones de etano/oxígeno desde 4:1 a 4:3 y obteniendo conversiones superiores al 57%. Es debido a esto y como consecuencia inevitable de una continua búsqueda de mejoras para la descripción, rendimiento, y seguridad de este tipo de procesos que surge la idea de utilizar reactores de lecho fluidizado como unidades de procesamiento industrial.

Un cierto número de reactores de lecho fluidizado comerciales usados para diferentes procesos, tales como la síntesis Fisher-Tropsch, producción de acrilonitrilo, regeneración FCC y algunos procesos de cloritización, son comúnmente operados en el régimen de fluidización turbulenta [11]. Este régimen de flujo toma lugar entre los regímenes de flujo burbujeante y de fluidización rápida [12]. En lechos donde partículas finas se fluidizan a un suficientemente alto flujo de gas, en lugar de burbujas, se puede observar conglomerados de partículas con movimientos turbulentos y regiones huecas de gas de diferentes formas y tamaños [13]. Este régimen ofrece distintos beneficios sobre los brindados por los regímenes turbulento y de fluidización rápida pues el contacto eficiente entre las distintas zonas presentes en este proceso habilita un número inusual de características deseables para la DHOE: (i).flujo suave de las partículas permite operaciones continuas con facilidad de manejo; (ii) rápido mezclado de solidos que lleva a condiciones cercanas a la isotermicidad; (iii) la circulación de solidos hace posible el transporte de grandes cantidades de calor producidas o necesarias en reactores de grandes dimensiones; (iv) la velocidad de transferencia de calor y masa entre el gas y las partículas son altas [11], [13]. Por las consideraciones antes mencionadas y de estudios sobre el mezclado en unidades a escala industrial es que el lecho de partículas se aproxima a condiciones de perfecto mezclado [11], [14].

De los estudios cinéticos sobre la DHOE antes mencionados, el enfoque mecanístico se asume como una red de reacción triangular simplificada en donde obtienen el factor pre-exponencial y la energía de activación para después ser evaluada a través de la operación o simulación en reactores de lecho fijo. Estudios adicionales y más detallados sobre el mecanismo de reacción fueron realizados por [15] en donde encuentran que el formalismo Eley-Rideal (ER) acoplado a un modelo de reactor de lecho fijo reproduce satisfactoriamente los resultados experimentales, reportando conversiones de etano y selectividades hacia el etileno de aproximadamente 20%. En este trabajo, se ha elegido el mecanismo propuesto por [15] antes mencionado y esquematizado en la Tabla 1, en conjunto con los parámetros cinéticos.

Respecto a la simulación de lechos fluidizados turbulentos, los modelos usualmente utilizados asumen una sola fase, ya sea como flujo pistón unidimensional (FP1D), flujo pistón axialmente disperso (FPAD) o reactor de tanque continuo agitado (RTCA). El modelo propuesto en este trabajo aprovecha el enfoque propuesto por [16] y [14] que simula dos regiones (i.e. lecho denso y freeboard) donde suponen comportamiento FP con y sin dispersión axial.

Reconocimientos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y al Grupo de Procesos de Transporte y Reacción en Sistemas Multifásicos del Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica de la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa (UAM-I).

II. Metodología

A. *Descripción del modelo del reactor a escala industrial*

Para la descripción del reactor y construcción del modelo, las siguientes suposiciones son adoptadas:

- El reactor opera en estado estacionario debido a la mínima desactivación que la fase activa del catalizador sufre o a las constantes condiciones de operación.
- Se considera la presencia de dos fases: (i) fase sólida; y (ii) fase gas, dentro de ambos lechos: a) lecho denso; y b) freeboard.
- Comportamiento tipo flujo pistón para la fase gas y perfecto mezclado para los sólidos dentro del lecho denso.
- Comportamiento tipo flujo pistón tanto para la fase sólida como para la fase gas, dentro del freeboard.
- Temperatura uniforme dentro del lecho debido a una alta transferencia de calor, catalizador eficiente y sistema de enfriamiento adecuado.
- Diferencias de temperaturas entre sólidos y gas despreciables.
- Completa separación y recuperación de sólidos a partir de los gases producto dentro del ciclón.
- Desactivación y atrición del catalizador son despreciables.
- La partícula catalítica se compone de un núcleo de alúmina con una monocapa activa del catalizador MoVTeNbO, por lo que la reacción sólo se da en la superficie y no hay difusión en la misma.
- Dimensiones y condiciones de operación en equipos análogos a escalas industriales son consideradas.

El balance de moles queda definido de la siguiente manera:

$$\frac{dy_i}{d\tau} = \rho_{b,f}\,\frac{RT}{P} \times \sum_{j=1}^{7} \nu_{ij} r_j \qquad (2)$$

donde el subíndice y_i denota el componente del gas, sea reactante o producto, que reacciona en la reacción r con el subíndice j, υ es el coeficiente estequiométrico del componente i en la reacción j, τ es el espacio velocidad (, τ, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura de operación, P es la presión del sistema. y donde la densidad de fase activa del lecho relaciona la densidad de partícula activa con la fracción vacía de la fase, definida por:

$$\rho_{b,f} = \rho_{p,f}\left(1-\varepsilon_f\right) \qquad (3)$$

La fracción vacía en el lecho denso se calcula a través de la ecuación modificada de Richardson-Zaki [12], [17]:

$$u_g \big/ u_t^* = \varepsilon_{db}^{n_{RZ}} \qquad (4)$$

El balance de moles (2) considera 7 componentes, siendo 6 los involucrados en el mecanismo de reacción expuesto en la Tabla 1, además de incluir el componente inerte, nitrógeno.

B. *Cinética de Reacción*

La Tabla 1 muestra el mecanismo de reacción general basado en el formulismo de ER (omitiendo los pasos en equilibrio

Tabla 1 Muestra el mecanismo de reacción, expresiones y parámetros cinéticos para la DHOE.

Paso	Reacción	Velocidad de Reacción	A'i [mol/kg h]	EA,i [kJ/mol]	mi
1	$C_2H_6 + O\text{-}S \rightarrow C_2H_4 + H_2O\text{-}S$	$r_1 = k_1\left(K_{O_2}p_{O_2}\right)^{1/2} p_{C_2H_6}\theta_*$	5.5	90.5	1
2	$C_2H_6 + 7O\text{-}S \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O + 4S$	$r_2 = k_2\left(K_{O_2}p_{O_2}\right)^{m_2/2} p_{C_2H_6}\theta_*^{m_2}$	0.686	165	0.922
3	$C_2H_6 + 5O\text{-}S \rightarrow 2CO + 3H_2O\text{-}S + 2S$	$r_3 = k_3\left(K_{O_2}p_{O_2}\right)^{m_3/2} p_{C_2H_6}\theta_*^{m_3}$	1.58	150	0.906
4	$C_2H_4 + 6O\text{-}S \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O\text{-}S + 4S$	$r_4 = k_4\left(K_{O_2}p_{O_2}\right)^{m_4/2} p_{C_2H_4}\theta_*^{m_4}$	2.6	139	1.23
5	$C_2H_4 + 4O\text{-}S \rightarrow 2CO + 2H_2O\text{-}S + 2S$	$r_5 = k_5\left(K_{O_2}p_{O_2}\right)^{m_5/2} p_{C_2H_4}\theta_*^{m_5}$	0.787	132	0.905

termodinámico que expresan tanto la adsorción como la desorción del oxígeno y agua), a velocidad de reacción *rj* para cada uno de los pasos de reacción, el logaritmo natural del factor pre-exponencial *A'i*, la energía de activación *EA,I* y el orden de reacción *mi*, respectivamente, expresadas en la (5) y (6), para la DHOE sobre el catalizador MoVTeNbO.

Para el cálculo de las constantes cinéticas k_j y las constantes de adsorción del oxígeno K_{O2} y del agua K_{H2O} se expresan en las siguientes ecuaciones, respectivamente:

$$k_i = \exp\left[A_i' - E_{A,i}/R\left(1/T - 1/T^*\right)\right] \quad (5)$$

$$K_n = \exp\left[\Delta S_n^o/R - \Delta H_n^o/R\left(1/T - 1/T^*\right)\right] \quad (6)$$

donde $\Delta S°_n$ es la entropía estándar de adsorción y $\Delta H°n$ es la entalpía estándar de adsorción, para el componente *n* adsorbido (i.e. oxígeno o agua) y *T** es la temperatura promedio de reacción. La Tabla 2 enlista los valores delos parámetros de adsorción.

La resolución del sistema de 7 ecuaciones diferenciales ordinarias se llevó a cabo en Polymath Software usando la rutina ode45, basada en el esquema numérico de Runge-Kutta de 4° orden. Los datos de entrada incluyen: la densidad de partícula activa para cada región; temperatura y presión de operación; geometría del reactor; y la relación de tasas de alimentación de $C_2H_6/O_2/N_2$.

Tabla 2 Muestra los valores de los parámetros de adsorción del oxígeno y del agua del mecanismo de reacción ER.

Parámetro	Componente, n	
	O_2	H_2O
$\Delta S°_n$ [kJ/mol K]	-0.215	-0.042
$\Delta H°_n$ [kJ/mol]	-45.6	-128

III. Resultados y discusión

Para validar las capacidades del modelo, se estudia el desempeño y la vialidad a través del análisis de la conversión de etano, selectividad hacia el etileno y hacia las especies oxidadas, CO_X (i.e. monóxido y dióxido de carbono) a través de (7)-(9).

$$X_{C_2H_6} = \left(y_{C_2H_6,in} - y_{C_2H_6,out}\right)/y_{C_2H_6,in} \quad (7)$$

$$Y_{C_2H_4} = y_{C_2H_4,out}/\left(y_{C_2H_6,in} - y_{C_2H_6,out}\right) \quad (8)$$

$$Y_{CO_x} = y_{CO_x,out}/\left(y_{C_2H_6,in} - y_{C_2H_6,out}\right) \quad (9)$$

Primero se reportan las simulaciones con las condiciones iniciales adaptadas de aquellas reportadas por [15] a modo de reproducir y comparar el desempeño del reactor de lecho fluidizado turbulento con uno de lecho fijo en Fig. 1.

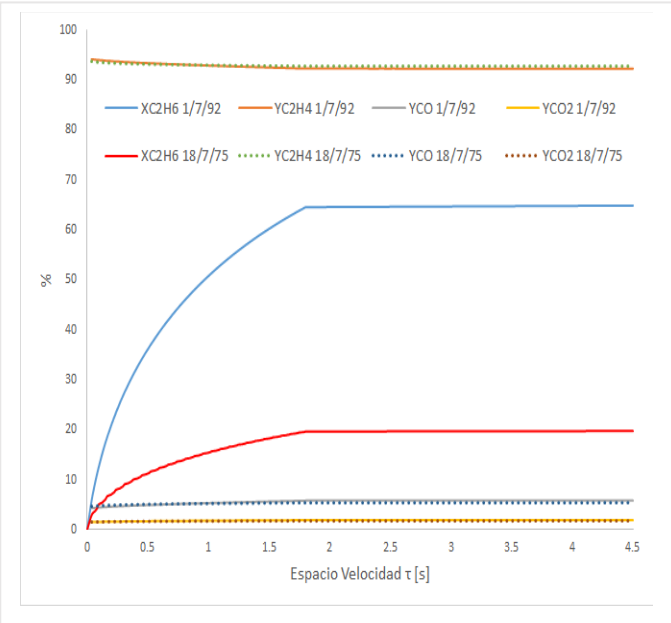


Fig. 1. Conversión de C2H6 y Selectividad hacia C2H4, CO y CO2 a lo largo del reactor de lecho fluidizado en régimen turbulento operado a T=480 °C para las relaciones mol de C2H6/O2/N2 = 9/7/84

Después, se llevó a cabo un análisis de sensibilidad paramétrica, evaluando la dependencia con la temperatura y con las concentraciones a la entrada del reactor variando la relación molar etano/oxígeno/nitrógeno, reportada en las Fig. 2 y 3, respectivamente.

A. *Influencia de la temperatura de operación*

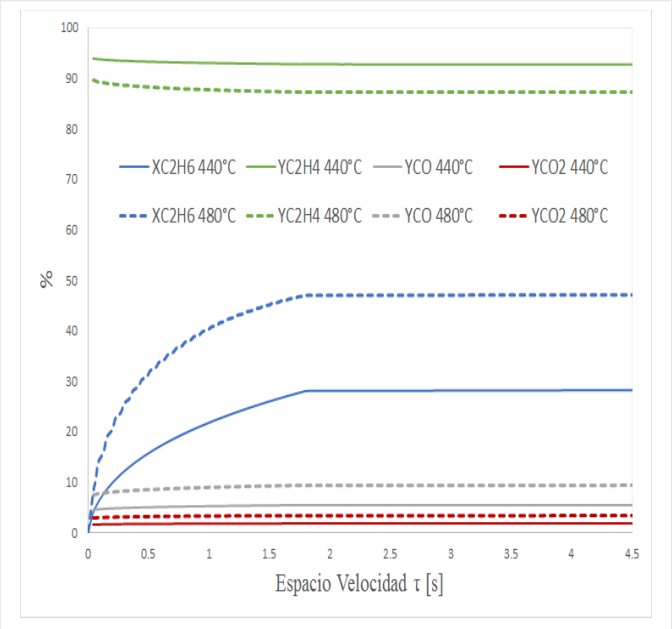


Fig. 2. Conversión de C2H6 y Selectividad hacia C2H4, CO y CO2 a lo largo del reactor de lecho fluidizado en régimen turbulento operado a T=440 °C y 480 °C para una relación molar de C2H6/O2/N2 = 9/7/84.

B. *Influencia de las relaciones de C2H6/O2/N2 de alimentación*

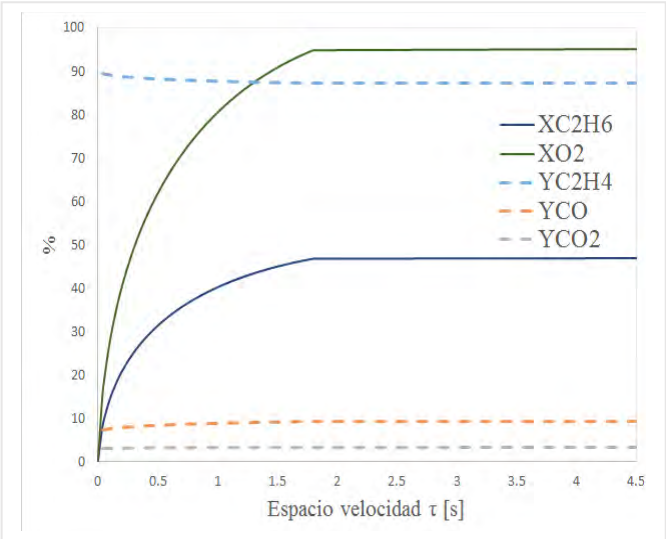


Fig. 3. Conversión de C2H6 y Selectividad hacia C2H4, CO y CO2 a lo largo del reactor de lecho fluidizado en régimen turbulento operado a T=440 °C para las relaciones mol de C2H6/O2/N2 = 1/7/92 y C2H6/O2/N2 = 18/7/75.

C. *Discusión*

La Fig. 1 muestra la evolución de la conversión de etano y oxígeno y la selectividad hacia el etileno, CO y CO_2 a lo largo de todo el reactor para una serie de simulaciones con parámetros de entrada de T=480 °C y una relación de concentración molar inicial de $C_2H_6/O_2/N_2$=9/7/84. El orden de magnitud de las selectividades hacia los productos permite ordenarlas en forma decreciente de la manera siguiente: $Y_{C_2H_4}$ >> YCO > YCO en un valor aproximado de 87.3% para C_2H_4, 9.2% para CO y 3.4% para CO_2 reportando conversiones de C_2H_6 cercanas a 47% y conversiones de O_2 del 3.4%.

La Fig. 2 presenta la influencia de la temperatura de operación en la conversión de etano y la selectividad hacia el etileno, CO y CO_2 a lo largo de todo el reactor mientras se mantiene una tasa de alimentación $C_2H_6/O_2/N_2$ fija, con simulaciones evaluadas a temperaturas dentro del rango de operación y activación de la reacción DHOE de T=440 °C y T=480 a lo largo del reactor. Se alcanzan conversiones de etileno 28.2% y selectividades 92.7% para C_2H_4, 5.4% para CO y 1.8% para CO_2 a una T=440 °C; y conversiones de etileno de 46.9% y selectividades de 87.2% para C_2H_4, 9.2% para CO y 3.4% para CO_2 a una T=480 °C.

La Fig. 3 expone el comportamiento de las conversiones de etano y de las selectividades hacia el etileno, CO y CO_2 para diferentes relaciones molares de entrada de $C_2H_6/O_2/N_2$=1/7/92 y $C_2H_6/O_2/N_2$=18/7/75 mientras se mantiene una temperatura fija de T=440 °C. La selectividad hacia el C_2H_4, CO y CO_2 se mantienen en un valor aproximado al 92.4%, 5.5% y 1.8% respectivamente para ambos casos, sin embargo, las conversiones de etano difieren entre uno y otro en un rango de 19.7% - 64.8%.

IV. Conclusiones

La implementación de un modelo de reactor de lecho fluidizado operado en régimen turbulento que acopla una cinética de reacción cuya proyección permite evaluar a la DHOE en condiciones comparables a escala industrial fue llevado a cabo en este trabajo.

El modelo asume condiciones isotermas y comportamiento de minimización de dispersión de flujo para el gas y para los sólidos tanto para el lecho denso como el freeboard.

Un análisis de sensibilidad se llevó a cabo, considerando la influencia de la relación molar de entrada de reactantes y de la temperatura de operación, encontrando proyecciones competentes para la DHOE en un reactor de lecho fluidizado turbulento a escala industrial, comparando con un sistema análogo en condiciones que considera un modelo de reactor de lecho fijo. A temperaturas moderadamente bajas, la selectividad hacia el etileno alcanza valores de hasta 92.7% mientras se minimiza la selectividad hacia las especies parcial y totalmente oxidadas dentro del rango del 5% y 2%. Esto posiciona a la fluidización como una alternativa viable para la obtención de etileno a partir de la DHOE haciendo uso de materia prima abundante y disminuyendo los costos energéticos por las condiciones de operación y de rendimientos a las que está sujeta

RECONOCIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada a D. U. Zamora Cisneros para realizar estudios de maestría en el Posgrado de Ingeniería Química impartido en la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa (UAM-I) cuyo programa está reconocido como Programa de Posgrado de Excelencia y al Grupo de Procesos de Transporte y Reacción en Sistemas Multifásicos del Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica de la UAM-I por la discusión de los temas y el espacio de trabajo otorgado.

REFERENCIAS

[1] M. A. Bañares, "Supported metal oxide and other catalysts for ethane conversion : a review," *Catal. Today*, vol. 51, pp. 319–348, 1999.

[2] K. M. Sundaram, M. M. Shreehan, and E. F. Olszewski, "Ethylene," in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2010.

[3] F. Cavani and F. Trifirò, "The oxidative dehydrogenation of ethane and propane as an alternative way for the production of light olefins," *Catal. Today*, vol. 24, pp. 307–313, 1995.

[4] F. Cavani, N. Ballarini, and A. Cericola, "Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation?," *Catal. Today*, vol. 127, no. 1–4, pp. 113–131, 2007.

[5] J. S. Valente, R. Quintana-Solórzano, H. Armendáriz-Herrera, G. Barragán-Rodríguez, and J. M. López-Nieto, "Kinetic Study of Oxidative Dehydrogenation of Ethane over MoVTeNb Mixed-Oxide Catalyst," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 5, pp. 1775–1786, 2014.

[6] J. F. Brazdil, "Strategies for the selective catalytic oxidation of alkanes," *Top. Catal.*, vol. 38, no. 4, pp. 289–294, 2006.

[7] G. Che-Galicia, R. S. Ruiz-Martínez, F. López-Isunza, and C. O. Castillo-Araiza, "Modeling of oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene on a MoVTeNbO/TiO<inf>2</inf> catalyst in an industrial-scale packed bed catalytic reactor," *Chem. Eng. J.*, vol. 280, pp. 682–694, 2015.

[8] J. Coronas, M. Menendez, and J. Santamaria, "Use of a Ceramic Membrane Reactor for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene and Higher Hydrocarbons," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 34, pp. 4229–4234, 1995.

[9] F. Al-Sherehy, J. R. Grace, and A. E. M. Adris, "The influence of distributed reactant injection along the height of a fluidized bed reactor," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 60, no. 24, pp. 7121–7130, 2005.

[10] M. L. Rodríguez, D. E. Ardissone, E. López, M. N. Pedernera, and D. O. Borio, "Reactor designs for ethylene production via ethane oxidative dehydrogenation: Comparison of performance," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 5, pp. 2690–2697, 2011.

[11] B. Du, L. Fan, F. Wei, and W. Warsito, "Gas and Solids Mixing in a Turbulent Fluidized Bed," *AIChE J.*, vol. 48, no. 9, pp. 1896–1909, 2002.

[12] H. T. Bi, N. Ellis, I. A. Abba, and J. R. Grace, "A state-of-the-art review of gas-solid turbulent fluidization," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 55, no. 21, pp. 4789–4825, 2000.

[13] D. Kunii and O. Levenspiel, *Fluidization Engineering*, Second Edi. John Wiley & Sons, 1991.

[14] A. Romano *et al.*, "Simulation of an industrial turbulent fluidized bed reactor for n-butane partial oxidation to maleic anhydride," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 114, pp. 79–88, 2016.

[15] G. Che-Galicia, "UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA Comportamiento de un óxido mixto multimetálico (MoVTeNbO) como catalizador para la deshidrogenación oxidativa de etano en un reactor de lecho empacado," Universidad Autónoma Metropolitana, 2016.

[16] I. A. Abba, J. R. Grace, H. T. Bi, and M. L. Thompson, "Spanning the flow regimes: Generic fluidized-bed reactor model," *AIChE J.*, vol. 49, no. 7, pp. 1838–1848, 2003.

[17] A. A. Avidan and J. Yerushalmi, "Bed expansion in high velocity fluidization," *Powder Technol.*, no. 32, pp. 223–232, 1882.

.

*Sistema turbina-generador como respaldo de la producción fotovoltaica**

R. A. López Meraz*, J. A. Del Ángel , L. O. Jamed Boza
Unidad de Ingeniería y Ciencias Químicas
Universidad Veracruzana
Xalapa, México
meraz_raul@hotmail.com

***Resumen*— La dirección actual de la producción de electricidad está basada en la generación distribuida, principalmente plantas fotovoltaicas y eólicas. A pesar de las ventajas inherentes de este tipo de producción eléctrica, como la no emisión de gases efecto invernadero, su operación presenta ciertas dificultades contenidas en la intermitencia de sus insumos. En consecuencia, su incertidumbre introduce la necesidad de reservas adicionales para asegurar el abastecimiento de la demanda cuando existen reducciones impredecibles de la generación. Debido a lo anterior, este trabajo se centra en la caracterización y simulación de una turbina Pelton de doble inyector acoplada a un generador asíncrono trifásico con una potencia máxima de 40 kW operando como sistema de respaldo de siete arreglos fotovoltaicos con un total de 78 kWp que alimentan la microred del Centro de Desarrollo de Energías Renovables (CEDER) adscrito al Departamento de Energía del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT)[1], localizado en Soria, España. Para el estudio se cuenta con registros de pruebas físicas y datos técnicos obtenidos por CEDER previamente. Con esta información se realizaron diferentes análisis estadísticos en el software de aplicación estadística JMP 8.0.2.; por otro lado, la simulación se elaboró con la ayuda de Matlab 2015a. Los resultados permiten conocer las condiciones donde el binomio alcanza mejores niveles de producción, así como los tiempos involucrados en la entrega de potencia solicitada; además, se determinó un modelo predictivo con altos coeficientes R^2 y R^2_{adj}. Por último, para comprobar la proximidad de las simulaciones a la generación, se estableció un índice de acercamiento operativo.**

Keywords*—*caracterización; generación intermiente; proceso de optimización; pruebas experiementales; simulación.

I. INTRODUCCIÓN

La sobreexplotación de combustibles fósiles, así como la falta de conciencia en su excesivo empleo, han contribuido al desgaste de la naturaleza y a impulsar el cambio climático antropogénico. En este escenario, las Energías Renovables (ER) se incorporan como un nuevo actor para mitigar estos efectos. Debido al impulso que tendrá la Generación Distribuida (GD), eólica y solar, la naturaleza intermitente de sus recursos primarios presenta uno de los desafíos más importantes para integrarlas a los diversos esquemas eléctricos. La mayoría de las redes eléctricas presentarán problemas de funcionamiento cuando la inserción de las ER alcance el 20 % de la capacidad del sistema [1-2]. En este sentido, en [3] se define el *Energy Management System* (EMS) como el conjunto de estrategias de control y prácticas operativas necesarias para administrar la energía, en general, el EMS se centra en tres ejes: producción, consumo y almacenamiento de energía.

Por otro lado, existen dos propuestas para optimizar la GD: en la primera, la respuesta de la demanda, se idean y ejecutan medidas que cambien la forma de consumir la energía; por su parte, la segunda, es el Almacenamiento de Energía (EES). [4] define el EES como un proceso de conversión de energía eléctrica a partir de una red de alimentación en una forma que se puede almacenar para convertir de nuevo a la energía eléctrica cuando sea necesario. El objetivo de esta transformación es consumir la energía en momentos de alta demanda, alto costo de generación o cuando no hay disponible otra fuente de suministro. Los sistemas de acumulamiento facilitan la gestión de las redes eléctricas permitiendo que la GD sea aprovechada completamente, con estas incorporaciones las empresas de distribución moderarán la red con los productores variables e incontrolables [5]. A su vez, esta alternativa podría cumplir con la introducción eficiente de los generadores intermitentes a los sistemas eléctricos, suavizando sus salidas de potencia. En este sentido, el almacenamiento toma el perfil de productor de acción rápida para el suministro de energía en el corto plazo. Ejemplos de estudios realizados con diferentes características y tipos de almacenamiento como respaldo de la producción fotovoltaica se presentan en [6-8].

Entre todas las tecnologías de almacenamiento, el sistema Turbina-Bombeo (PHS) de acuerdo con [9-10], es la más alentadora para aumentar la penetración de energía renovable en los sistemas eléctricos. Entre sus características, de acuerdo con [4], está su alta eficiencia; el costo relativamente bajo por unidad de energía y sus periodos de acumulamiento pueden variar desde horas, días e incluso años. Generalmente, una planta PHS consiste de dos almacenamientos de agua colocados a diferentes niveles, el agua es bombeada desde el depósito inferior al superior utilizando energía eléctrica, generalmente, cuando su demanda es escasa. Caso contrario, en

[1] Se agradece al CEDER la información requerida para la realización de este trabajo.

la presencia de cargas pico, el agua almacenada es descargada desde el depósito superior alimentando a la turbina hidráulica llegando al depósito inferior.

Como propuesta de solución a la producción oscilante de la energía solar fotovoltaica, este trabajo utiliza EMS en una turbina Pelton de doble inyector acoplada a un generador trifásico con una potencia máxima de 40 kW, la producción principal proviene de siete arreglos fotovoltaicos con un total de 78 kWp para alimentar la microred del Centro de Desarrollo de Energías Renovables (CEDER), adscrito al Departamento de Energía del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), localizado en Soria, España. La estructura del texto es la siguiente: la sección II corresponde al caso de estudio utilizado en este trabajo, la tercera parte presenta la metodología y detalla el proceso que se siguió en la caracterización de la turbina, el cuarto punto son los resultados más significativos alcanzados, y, por último, se concentran las conclusiones de este esfuerzo.

II. Caso de estudio

A. *Generación en CEDER*

El Centro de Desarrollo de Energías Renovables (CEDER) se caracteriza por tener diversos componentes gestionables en la estructura de su microred, la Fig. 1 muestra su disposición [11]. Del conjunto de elementos distribuidos este trabajo se centra en dos tipos de generación: la solar fotovoltaica (FV) y la mini hidráulica. En lo referente a la FV existen 7 arreglos (AFV) de diferente tecnología, cinco de Silicio monocristalino, uno de Silicio policristalino y uno de Teluro de Cadmio. Los AFV son los siguientes: FV1037 = 5 kW, FV1038 = FV1044 = 4.5 kW, FV2000 = 12 kW, FV2005 = 12.5 kW, FV2010 = 16 kW y FV4360 = 23.5 kW, en total una potencia total instalada de 78 kWp. Por otra parte, la planta hidráulica está formada por una turbina Pelton horizontal de doble inyector, acoplada directamente a un generador asíncrono trifásico con una potencia máxima de 40 kW entregando 400 V trifásicos a una frecuencia de 50 Hz. Para su operación se aprovecha un salto cercano a 65 m y cuenta con dos tanques de almacenamiento con un volumen aproximado de 1637 m^3 en el depósito superior y 2206 m^3 en el inferior, la distancia entre ambos es de 700 m. La tubería de alimentación es de PVC de 225 mm de diámetro interior, consta de dos tramos de distinta pared uno es de 4 mm y el inferior de 6 mm con el objetivo de soportar los golpes de ariete.

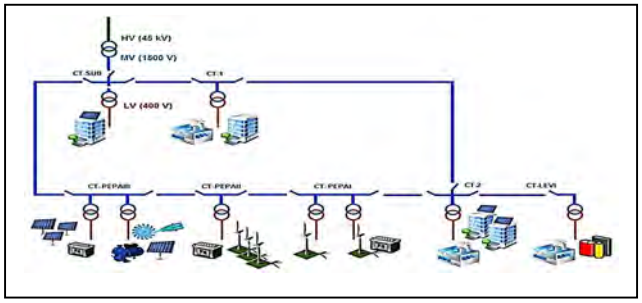


Fig. 1. Microred de CEDER.

La Fig. 2 advierte el binomio turbina-generador.

Fig. 2. Conjunto turbina-generador.

B. *Situación eléctrica*

La facturación eléctrica del CEDER se ubica en la tarifa tipo 3A que se divide en el cobro de potencia contratada y energía consumida en periodos horarios (diferente en invierno y verano), en total son 6 datos, 3 de potencia y 3 referentes a la energía. Los periodos son: periodo punta -4 horas- (P1), periodo llano -12 horas- (P2) y periodo valle -8 horas- (P3). La demanda eléctrica de CEDER es complicada de determinar, ya que se tiene un consumo base (condición ordinaria) y también el que comprenden las diversas plantas pilotos (condición extraordinaria). En el área de biomasa está la de trituración y separación, secado forzado, molienda, peletización y calderas para pruebas de combustión de pelets de 17 y 100 kW, respectivamente. Además, en los procesos de conversión térmica se tienen 2 plantas de combustión en lecho fluidizado burbujeante con potencia de 1 MW y 100 kW, respectivamente. En el área eólica se cuenta con un banco de ensayo de palas y uno de generadores eléctricos, por último, se tiene el laboratorio de fabricación y ensayo de volantes de inercia.

III. Metodología

A. *Sistemas fotovoltaicos*

Funciones de asociación (r's)

La relación mensual entre las mediciones de energía producida y radiación recibida se encuentra con funciones polinomiales en forma de razones que permiten segmentarla a cualquier granularidad. Esta caracterización de forma intrínseca vincula otras particularidades tales como tipo de tecnología, conexiones entre celdas, construcción geométrica, etc. Además, como cada AFV tiene su potencia nominal referenciada a 1,000 W/m^2 se obtienen las funciones pico (r_p). De este modo se tienen (1) y (2).

$$r = E/R \tag{1}$$

$$r_p = E_p/R_p \tag{2}$$

Donde E es la energía producida por cada AFV, R representa la radiación medida, E_p y R_p describen la energía y radiación en condiciones máximas, respectivamente. Cabe

mencionar que en los sistemas FV de mayor producción se tuvo que reconvertir las funciones r y r_p con ayuda de la siguiente propiedad de los logaritmos: $\log_a N = \ln N/\ln a$. Donde *a* es la base del logaritmo y *N* es el número que se quiere convertir.

A partir de lo anterior se determinó que la potencia simulada (kW) de cada uno de los AFV se puede conocer con (3):

$$P_{sim} = (P_n/1000)Rad_{sim}(r/r_p) \quad (3)$$

Donde P_{sim} es la potencia simulada (kW), P_n es la potencia nominal (kW) de cada sistema FV, Rad_{sim} es la radiación (W/m^2) que el simulador genera, r y r_p son las asociaciones entre la energía producida y la radiación en determinado instante y en las condiciones pico, respectivamente. Una consideración importante es que si la radiación supera 1 kW/m^2 la producción FV será mayor a la nominal.

B. Turbina-Generador

Adquisición de la información

Las pruebas hechas, un total de 1,222 registros, se almacenaron en una base de datos donde aparecen las siguientes características de la operación, en porcentaje, de los inyectores: límite de diferencia de apertura entre ellos (consigna 1), apertura mínima (consigna 2) y la regulación de su posición máxima (consigna 3). Bajo las condiciones de prueba las consignas 1 y 2 fueron 60 y 4, respectivamente, no obstante, en procedimientos anteriores la combinación entre ellas fue 45 y 8. La información obtenida se completa con el valor de la potencia solicitada (consigna 4, en kW), potencia entregada (kW), presión (altura de columna de agua en metros), caudal (l/s), inyector 1 e inyector 2 (indicando la apertura de sus diámetros) y la velocidad angular (rpm). Por último, se agregan los datos técnicos que CEDER obtuvo previamente.

Caracterización

A partir de la información obtenida se hizo el análisis estadístico de los datos experimentales, encontrando las relaciones entre las variables más importantes en la operación del sistema turbina-generador. De esta manera se establecieron las caracterizaciones, utilizando regresiones con los mejores ajustes de las asociaciones entre potencia *versus* presión y potencia *versus* caudal, el vínculo entre la apertura de los inyectores y, por último, se realizó un modelo multivariable con relaciones de orden cúbico para determinar la fiabilidad en la predicción midiendo ésta con los coeficientes R^2 y R^2_{adj}.

Operación de los inyectores

Al solicitar determinada potencia desde la interfaz, los diámetros de los inyectores se modifican intentando dar a la turbina el caudal suficiente para alcanzar dicha petición. Para encontrar los diámetros de los inyectores fue necesario involucrar el caudal que pasaba por ellos y la potencia alcanzada. Es decir, el diámetro se calculó utilizando (4).

$$\phi = (8Q^3/1000^3\Pi^2P)^{1/4} \quad (4)$$

Donde ϕ es el diámetro a determinar (m), Q es el caudal que circula por el inyector (l/s) y P es la potencia (kW) entregada por la turbina. Otra característica relevante en los inyectores es la forma en la que éstos interactúan. Se logró un análisis de este comportamiento a partir de regresiones entre los inyectores y el caudal.

Periodos de ejecución

Durante la puesta en marcha del sistema hidráulico se determinaron 4 periodos. El primero (T1) es el tiempo necesario para vencer la estática del acoplamiento, el segundo (T2) son los instantes en el que la turbina alcanza los 750 rpm nominales sin que el generador entregue potencia, el tercer periodo (T3) se presenta cuando el conjunto intenta producir lo solicitado desde el panel y el último (T4), corresponde al periodo que el usuario decide deba mantener/entregar el sistema determinada potencia. Para conseguir las funciones de encendido y apagado se emplearon regresiones entre la potencia alcanzada y el tiempo, además, se usó la distribución uniforme porque se consideraron las fuerzas de fricción constantes ya que en ningún momento se tuvo su medición. Las expresiones usadas para determinar los tiempos y potencias son apreciadas de (5-9).

$$T1 = 58 + 20UD(0,1) \quad (5)$$

$$T2 = 52 + 4UD(0,1) \quad (6)$$

$$T2' = 27 + 4UD(0,1) \quad (7)$$

$$P = -0.4379676 + 0.19391238t - 0.000232t^2 \quad (8)$$

$$P' = -0.9318449 + 0.26388508t - 0.000423t^2 \quad (9)$$

La ecuación (8) calcula la potencia alcanzada en el tercer periodo en consigna 45, tiene R^2 = 0.998955 y R^2_{Adj} = 0.997909, respectivamente. La ecuación (9) determina la potencia en consigna 60 en función del tiempo T3, sus coeficientes de determinación son R^2 = 0.995357 y R^2_{Adj} = 0.990714. La expresión (6) corresponde al tiempo en alcanzar los 750 rpm en consigna 1 con valor de 45 y la ecuación (7) pertenece al mismo periodo en consigna 60.

Índice de acercamiento operativo

Para determinar la proximidad de las simulaciones con la operatividad de la turbina se estableció un índice que demuestre el acercamiento a la generación (I_{ao}) en el año completo. Tomando en cuenta las características de los 12 meses, se observó que la mayor parte de junio y septiembre no se requiere el binomio turbina-generador y en los meses de julio y agosto la potencia generada por los AFV sobrepasa en demasía el perfil del consumo del CEDER, lo anterior se toma

como referencia para la medición del Iao el cual representa el 71.5 % de potencia máxima otorgada. Para el acercamiento a la operatividad se consideró adecuado hacer la prueba que medirá el índice a un poco menos del porcentaje anterior, es decir, el Iao se decidió al 70 % de la potencia máxima que en cada momento puede otorgar el binomio turbina-generador, éste es el valor que la consiga 4 tomó sin importar si la consigna 1 está en 45 o 60. El Iao es la razón de la potencia que se puede obtener y la que registró el simulador.

C. Perfil de demanda eléctrica

Al observar la gran variación en la demanda eléctrica se decidió medir un mes el consumo ordinario diario cada cinco minutos (sin las plantas pilotos) y se observó que los registros eran muy próximos en dos dígitos decimales decidiéndose promediar cada número de lectura (NL) y obtener una línea suavizada de este consumo.

Con las mediciones adquiridas se corroboró/verificó que los máximos consumos ordinarios se encuentran cercanos a los 40 kW. A la información obtenida promedio se le aplicó un ajuste *spline* para crear una función del perfil de este consumo. Para ser aplicada en el simulador, se tomó la función *spline* para convertirla en un modelo polinomial, estimando una dispersión razonable de los días laborales. El análisis estadístico del consumo de la demanda eléctrica sugiere una desviación estándar de 0.881, el simulador se probó con dicha desviación, pero no representó la realidad de las mediciones, por lo que se buscó la desviación que sí reflejara tal conducta, siendo ésta de 0.3.

D. Consideraciones para la integración de las generaciones

- Como primera condición, para que el sistema turbina generador pueda operar como respaldo válido y estabilizador en el consumo del CEDER se supone que el tanque superior se encuentra lleno al principio de cada jornada laboral, dejando en el peor escenario un 30 %, aproximadamente, de agua en dicho depósito y al finalizar las actividades se cuenta con la posibilidad de utilizar la energía FV para apoyo en el bombeo y dejando la decisión al CEDER de operar las bombas cuando sea más conveniente (costo bajo).
- En los meses de alta radiación existe potencia FV entregada a la red que sobrepasa el consumo, en esos casos el propio simulador toma la decisión de "apagar" algún o algunos AFV. Se prevé que en esas situaciones haya 2^7-1 = 127 combinaciones posibles de encendidos y apagados, se tuvo la necesidad de crear una matriz que guie al simulador en estas combinaciones.
- Al emplear la Turbina-Generador se considera un tope mínimo en la producción eléctrica, el propio sistema digital que regula su operación considera útil una entrega de potencia desde 3 kW y en las simulaciones se comprobó que el uso de la turbina se justifica a partir de 2 kW.
- Por cuestiones de política energética se debe evitar la entrega de potencia eléctrica a la red del suministrador ya que esto trae consigo una multa onerosa. En este sentido, el simulador determina qué sistemas solares se apagarán para no entregar potencia y al mismo tiempo cubrir la demanda del CEDER.
- El periodo de ajuste entre los AFV y la generación hidráulica conllevó a establecer una solución de compromiso que debe establecerse entre 3 periodos de 5 minutos (por la estabilización que requiere la turbina) y 9 intervalos de ejecución, puesto que si se le exige 1 hora existe una variabilidad importante en la energía producida por el sol y la turbina se vería afectada en sus siguientes peticiones (en este lapso de tiempo la cuarta petición decrece más del 50 %), periodos de 45 minutos no son múltiplos de las 8 horas de trabajo y se desaprovecharía una parte de la hidráulica al terminar la jornada, en consecuencia se tomó la decisión de periodos treintaminutales, teniendo por día hasta 17 operaciones.

IV. RESULTADOS

A. Caracterización funciones r

La Fig. 3 presenta, como ejemplo tipo, la gráfica obtenida de la caracterización (r) que se obtuvo del AFV AE2000. Las relaciones obtenidas en este AFV fueron las que presentaron, en general, mejores correlaciones y al mismo tiempo las caracterizaciones son más complejas (polinomios de 4° y 5° orden).

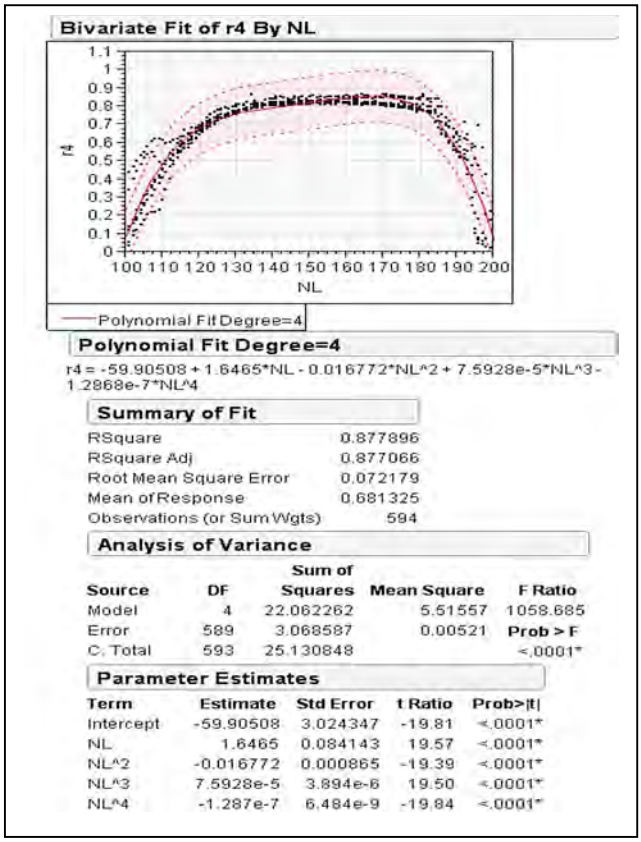


Fig. 3. Caracterización AE2000 para el mes de enero.

En este sistema, como en la mayoría de los AFV, los meses donde la temperatura ambiente es más baja se observa un comportamiento en forma de "U" consiguiendo, bajo esta tendencia, mejores asociaciones y resulta que es bajo esta tendencia que las relaciones son mejores.

Es importante mencionar que todos los análisis cumplen con $\alpha \leq 0.05$ y cada uno de los parámetros estimados satisfacen las pruebas de significación de comportamiento estadístico, existiendo regresión. Además, los estudios tienen un intervalo de confianza del 95 %.

B. Comportamiento turbina

El desempeño de la potencia en función del caudal que circula por los inyectores de la turbina, considerando los dos escenarios posibles, es reflejado en las Fig. 4 y Fig. 5.

Ambas regresiones son de 2° orden y cuentan con mejores ajustes que los encontrados en las relaciones entre potencia y presión, destacando que sólo es útil la parte positiva de los polinomios. Se deciden tomar las relaciones entre el caudal y la potencia como referencia en el simulador porque en ambas consignas se lograron muy altas correlaciones, es decir, una baja incertidumbre, siendo en 60 donde ésta es menor. Se optó tomar como referencia de cálculo el caudal, además de lo anterior, porque se tenía un control más directo del volumen restante de la hidráulica.

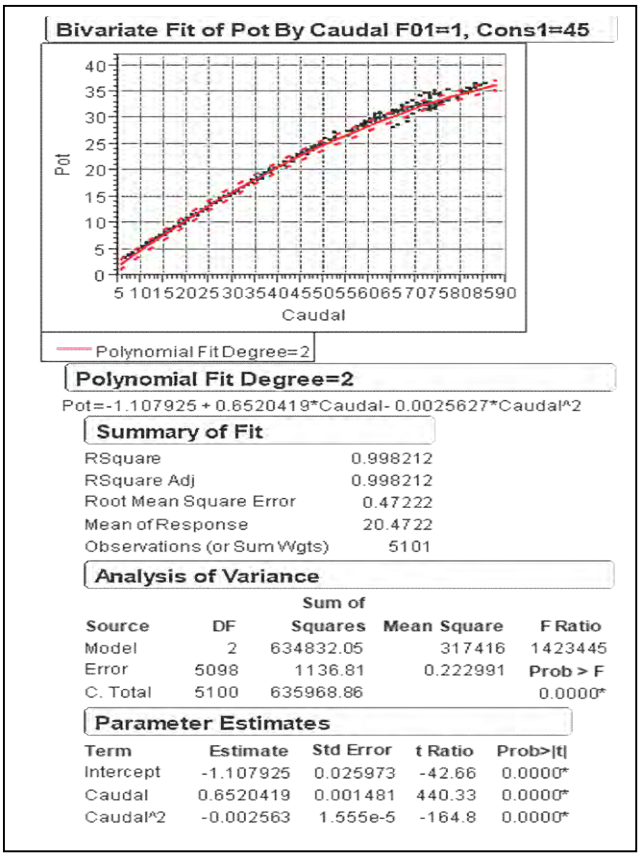


Fig. 4. Comportamiento potencia vs caudal para consigna 1 = 45.

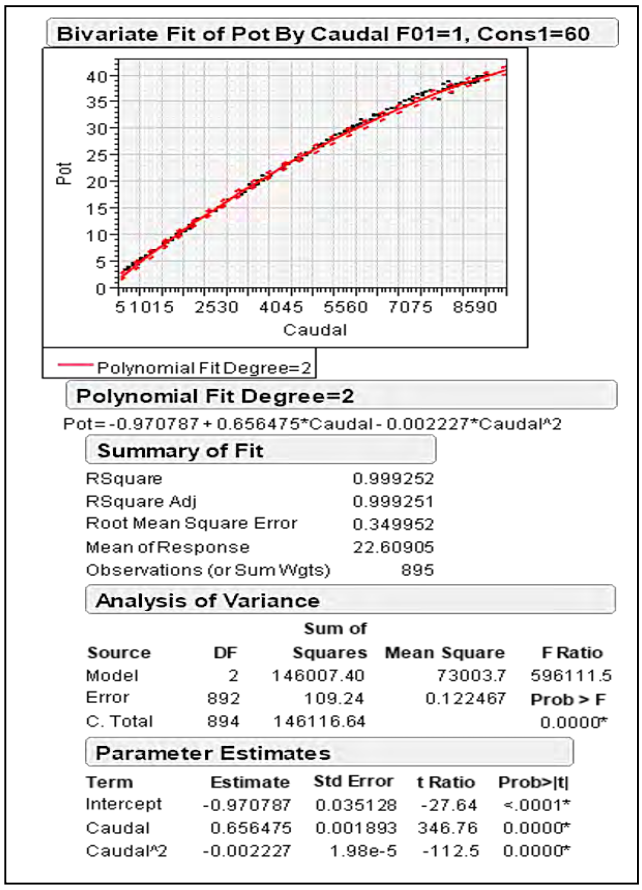


Fig. 5. Comportamiento potencia vs caudal para consigna 1 = 60.

Para encontrar el I_{ao} se realizaron 26 pruebas, 13 en consigna 1 con valor de 60 y 13 con 45. Los índices I_{ao} se muestran en la tabla 1. Donde *Con. 1* es consigna 1, *Pmáx* (kW) corresponde a la potencia máxima disponible en cada operación, *Pcon. 4* (kW) representa la potencia solicitada, *Vol. Cons.* (%) es el volumen consumido

Es importante señalar que durante los primeros 5 minutos no se produce lo solicitado, de ahí la relevancia de condicionar 6 periodos (30 minutos) para conocer realmente el valor del acercamiento en la operación de la turbina.

Tabla 1. Índice de acercamiento a la operación de la Turbina-Generador

Con. 1	Pmáx (kW)	Pcon. 4 (kW)	Vol. Cons. (%)	Iao (%)
60	39	27.3	5.66	95.6
60	36.79	25.75	10.92	95.2
60	34.74	24.32	15.87	96.1
60	32.81	22.97	20.5	95.9
60	31	21.7	24.84	96.2

Con. 1	Pmáx (kW)	Pcon. 4 (kW)	Vol. Cons. (%)	Iao (%)
60	29.31	20.52	28.96	97.4
60	27.7	19.39	32.81	96.8
60	26.2	18.34	36.44	96.8
60	24.79	17.35	40.01	100.9
60	23.4	16.38	43.33	99.7
60	22.1	15.47	46.38	97.8
60	20.91	14.64	49.43	103.3
60	19.72	13.8	52.23	100.7
45	16.72	11.7	54.6	97.6
45	15.89	11.12	56.88	99
45	15.09	10.56	59	97.5
45	14.35	10.04	61.05	98.4
45	13.63	9.54	63.04	100.6
45	12.94	9.06	64.95	100.8
45	12.27	8.59	66.72	99.1
45	11.65	8.15	68.41	99.1
45	11.06	7.74	70.02	98.9
45	10.49	7.34	71.6	102.2
45	9.94	6.96	73.09	100.5
45	9.42	6.59	74.53	102.6
45	8.91	6.24	75.88	99.8

La máxima variación con respecto a lo solicitado (consigna 4) fue de 4.8 %. Se decidió llegar a la operación 26 porque el volumen consumido total representa el 75.88 % del volumen útil del tanque superior ya que al operar en forma conjunta los AFV y la mini hidráulica se llega a consumos entre 65 a 75 % de dicho volumen.

C. Integración AFV y Turbina-Generador

Para ejemplificar la interacción entre la generación fotovoltaica y la producción hidráulica se eligen tomar las condiciones ordinarias de demanda eléctrica del CEDER. En la parte solar se tienen las siguientes capacidades nominales: FV1037 = 5 kW, FV1038 = FV1044= 4.5 kW, FV2000 = 12 kW, FV2005 = 12.5 kW, FV2010 = 16 kW y FV4350 = 23.5 kW. La geometría y características de la generación hidráulica son: altura del tanque superior = 3.3 m, diámetro del tanque = 25 m, diámetro de tubería = 0.225 m, salto = 65 m y volumen útil = 1538.89 m^3. Por simplicidad se han simulado dos meses opuestos, enero y junio. De estos meses se ha elegido un día, considerando el horario laboral del instituto (17 periodos de 30 minutos): el primero, Fig. 6, corresponde a un día tipo donde la radiación no provee la suficiente energía y la turbina debe sostener el consumo.

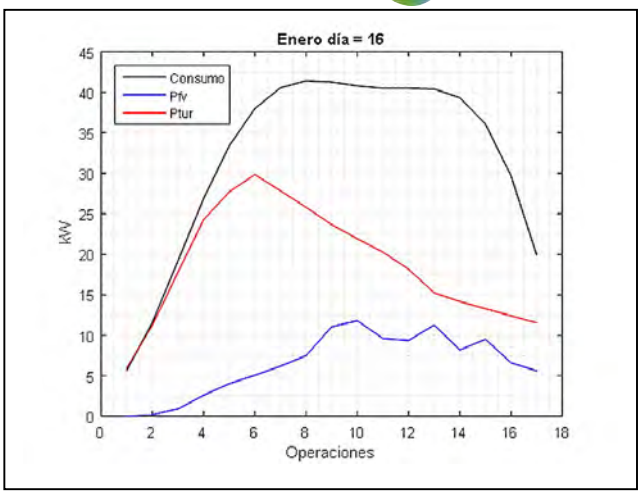


Fig. 6. Combinación AFV's, turbina-generador y consumo de CEDER el 16 de enero.

El segundo día, en junio, los AFV son más independientes del sistema de respaldo. La Fig. 7 exhibe el comportamiento de los tres elementos del sistema eléctrico.

El día 16, debido a la baja radiación, el conjunto de los sistemas FV alcanzó 11.8 kW, y en ese momento la turbina entregó 21.9 kW; en esa operación, se tendría que adquirir del suministrador 7.1 kW para satisfacer el perfil del consumo. En cambio, el 13 de junio fue necesario integrar nueve veces la Pelton sin llegar a ocupar el 10 % del volumen del tanque, su media fue de 5.13 kW. En las restantes ocho operaciones el simulador decidió neutralizar, en cinco de ellas, algunos sistemas FV.

Con la intención de mostrar con mayor detalle los aspectos tratados por el simulador, las tablas 2 y 3 exponen lo ocurrido en los días 16 de enero y 13 de junio, respectivamente.

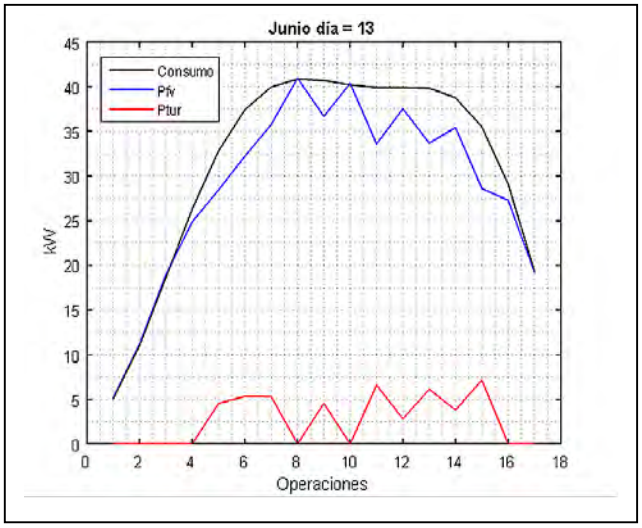


Fig. 7. Combinación AFV's, turbina-generador y consumo de CEDER el 13 de junio.

Tabla 2. Operaciones de los AFV y Turbina-Generador para el 16 de enero

PFV (kW)	PCC (kW)	PTur (kW)	Dif (kW)	Gas (%)	C1	C4 (kW)	T1 (s)	T2 (s)	T3 (s)
0.002	5.643	5.97	-0.329	1.257	60	5.64	67	30	24
0.159	11.605	11.23	0.2074	3.518	60	11.4	63	28	51
0.896	19.209	17.8	0.509	7.152	60	18.3	75	29	84
2.588	26.896	24.29	0.0135	12.33	60	24.3	69	31	119
4.017	33.403	27.71	1.678	18.45	60	29.4	69	29	150
5.056	38.005	29.85	3.098	25.2	60	31.8	78	31	170
6.177	40.567	27.84	6.545	31.36	60	29.2	64	31	151
7.489	41.442	25.8	8.153	36.95	60	26.8	67	30	134
11.049	41.285	23.66	6.571	41.98	60	24.6	68	28	117
11.791	40.803	21.91	7.098	46.57	60	22.6	77	31	108
9.6	40.508	20.28	10.63	50.76	60	20.8	70	30	97
9.357	40.515	18.15	13.006	54.63	45	19.2	77	54	119
11.259	40.424	15.24	13.921	57.81	45	15.9	78	55	94
8.18	39.343	14.16	17.002	60.74	45	14.8	73	56	87
9.499	36.098	13.28	13.318	63.5	45	13.7	62	54	81
6.595	29.668	12.39	10.682	66.07	45	12.8	65	53	74
5.594	19.906	11.53	2.776	68.46	45	11.9	65	53	69

Tabla 3. Operaciones de los AFV y Turbina-Generador para el 13 de junio

1037 (kW)	1038 (kW)	1044 (kW)	2000 (kW)	2005 (kW)	2010 (kW)	4360 (kW)	PFV (kW)	PCC (kW)	Tur (kW)	Dif (kW)	Gas (%)	C1	C4 (kW)	T1 (s)	T2 (s)	T3 (s)
0	0	0	0	1.68	3.49	0	5.174	5.062	0	-0.11	0	0	0	0	0	0
0	0	0.71	1.20	0	4.03	5.24	11.20	11.02	0	-0.18	0	0	0	0	0	0
0	0	1.04	2.16	2.92	5.58	7.25	18.97	18.62	0	-0.34	0	0	0	0	0	0
1.38	1.25	1.25	2.94	3.54	6.21	8.29	24.88	26.31	0	1.43	0	0	0	0	0	0
1.61	1.45	1.45	3.68	4.19	6.68	9.35	28.44	32.82	4.53	-0.14	0.99	60	4.38	65	28	19
1.85	1.68	1.68	4.51	4.96	6.99	10.51	32.226	37.42	5.33	-0.14	2.13	60	5.2	62	29	23
2.09	1.91	1.91	5.32	5.77	7.13	11.62	35.76	39.76	5.30	-1.30	3.27	60	4.22	73	29	22
2.42	2.22	2.22	6.35	6.87	7.58	13.26	40.96	40.86	0	-0.10	0	0	0	0	0	0
2.19	2.03	2.03	5.90	6.39	6.30	11.82	36.68	40.70	4.54	-0.53	4.27	60	4.01	70	30	21
0	0	2.58	7.53	8.21	7.44	14.61	40.39	40.22	0	-0.16	0	0	0	0	0	0
2.04	1.92	1.92	5.60	6.15	5.32	10.62	33.60	39.92	6.58	-0.26	5.64	60	6.32	62	31	29
2.29	2.17	2.17	6.27	6.93	5.93	11.74	37.54	39.93	2.81	-0.42	6.33	60	2.39	77	30	12
2.07	1.97	1.97	5.61	6.23	5.39	10.40	33.68	39.84	6.12	0.03	7.62	60	6.16	71	30	29
2.20	2.1	2.1	5.88	6.52	5.78	10.84	35.43	38.76	3.80	-0.48	8.48	60	3.32	61	30	18
1.80	1.71	1.71	4.72	5.20	4.72	8.71	28.60	35.51	7.15	-0.24	9.96	60	6.91	74	28	30
1.75	1.66	1.66	4.49	4.88	4.49	8.32	27.27	29.08	0	1.80	0	0	0	0	0	0
2.10	0	1.98	5.28	0	0	9.85	19.21	19.32	0	0.10	0	0	0	0	0	0

El 16 de enero la aportación solar en ninguna de las operaciones fue suficiente para abastecer el consumo del CEDER, en consecuencia, el simulador decidió integrar la generación hidráulica con los AFV. Lo anterior propició que la turbina trabajara en los dos valores de consigna 1. Por el uso continuo y por la alta demanda, el volumen del tanque superior disminuyó aproximadamente en un 70 %. No obstante, en este día y en general en los días de pobre radiación, la capacidad de la turbina, al tener que soportar la mayor parte de la generación, no puede producir en muchos momentos la diferencia entre la demanda del CEDER y la potencia FV, esto provoca que exista la necesidad de comprar potencia en 16 de los 17 periodos de operación.

Por otro lado, el 13 de junio requirió 8 veces la presencia de la totalidad de producción FV siendo en los extremos donde el simulador desactiva el mayor número de AFV. En relación a la turbina, la potencia entregada (Ptur) a la microred del CEDER, en total, fue superior a la solicitada (C4), esta diferencia es del orden de los 3.3 kW. Cabe destacar que la máxima diferencia (operación 15) entre el PCC y PFV fue de 6.91 kW que sin tener el sistema de respaldo deberían comprarse al suministrador.

V. CONCLUSIONES

En lo referente al binomio turbina – generador, con la experimentación realizada, se encontraron las condiciones donde el sistema alcanza mejores niveles de producción (consigna 1 = 60), relaciones que expusieran los tres tiempos inherentes a cada petición de potencia y se encontraron modelos, con excelentes correlaciones alcanzando un importante grado de certidumbre en su aplicación comprobado por los Iao.

El objetivo principal se ha logrado balanceando la generación FV junto con la producción hidráulica satisfaciendo el perfil de consumo del CEDER. Sin embargo, el comportamiento particular de radiación en cada mes produce diversas situaciones donde el simulador toma decisiones tanto del tiempo que debe operar la turbina como si es necesario interrumpir la aportación de los sistemas FV. En este sentido, en los meses de julio y agosto prácticamente es inútil la participación de la generación hidráulica y no será oportuno en gran parte de los días la inyección de todos los AFV; de este modo, se sugiere que en estos meses se destine la mini hidráulica a proyectos de investigación. Se consideró pertinente no encender el sistema turbina – generador si el faltante de potencia es a lo más 2 kW y comprar esa diferencia, siendo el peor escenario un faltante de 34 kW en un día con buen recurso solar. Por el contrario, en los días donde la radiación sea mala la combinación de energía solar e hidráulica no será suficiente para cubrir el consumo del CEDER.

REFERENCIAS

[1] S. Lin, and J. Chen, "Distributed optimal power flow for smart grid transmission system with renewable energy sources", Energy, vol. 56, pp. 184-192, 2013.

[2] M. Perez, and V. Fthenakis, "Long-distance interconnection as solar resource intermittency solution: optimizing the use of energy storage and the geographic dispersion + interconnection of solar generating facilities", IEEE. 978-14799-3299-3/13, 2013.

[3] H. Kirkham, D. Nightingale, and T. Koerner, "Energy management system design with dispersed storage and generation", IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems, vol. PAS-100, no. 7, 1981.

[4] G. Chen, T. Cong, W. Yang, C. Tan, Y. Li, and Y. Ding, "Progress in electrical energy storage system: A critical review", Progress in Natural Science, vol. 19. pp. 291-312, 2009.

[5] W. Pan, W. Gao, and E. Muljadi, "The dynamic performance and effect of hybrid renewable power system with diesel/wind/PV/battery", IEEE transaction on industry applications, vol. III, pp. 1-6, 2010.

[6] C. Dumitri, and A. Gligor, "A management application for the small distributed generation systems of electric power based on renewable energy", Propedia Economics and Finance 15, pp.1428-1437, 2014.

[7] X. Luo, J. Wang, M. Dooner, and J. Clarke, "Overview or current development in electrical energy storage technologies and the aplication potential in power system operation", Applied Energy, vol. 137, pp. 511-536, 2015.

[8] A. Haque, and M. Ashikur, "Study of a Solar PV-powered Mini-grid Pumped Hydroelectric Storage & Its Comparison with Battery Storage", 7th International Conference on Electrical and Computer Engineering, Dhaka, Bangladesh, pp. 626-629, 2012.

[9] T. Ma, H. Yang, L. Lu, J. Peng, "Technical feasibility study on a standalone hybrid solar-wind system with pumped hydro storage for a remote island in Hong Kong", Renewable Energy, vol. 69, p. 7-15, 2014.

[10] R. Shafiqur, M. A. Luai, and M. Mahbub, "Pumped hydro energy storage system: A technological review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 44, pp. 586-598, 2015.

[11] N. Uribe-Pérez, M. Latorre, I. Angulo, and D. De la Vega, "Aprovechamiento de los recursos renovables e integración de las TICs: ejemplo práctico de una Microred eléctrica", III Congreso Ibero-Americano de Empreendedorismo, Energía, Ambiente e Tecnología. Instituto Politécnico de Braganca, Portugal. pp.161-166, ISBN: 978-972-745-230-9,2017.

Piezoelectric transducers and their application to harvesting of energy produced by environmental noise.

Daniel Aguilar–Torres
Instituto Politécnico Nacional
SEPI ESIME–Culhuacan
CDMX, Mexico
dan_a_torres@hotmail.com

Rubén Vázquez–Medina
Instituto Politécnico Nacional
CICATA Querétaro
Queretaro, Mexico
ruvazquez@ipn.mx

Eva González–Jasso
Instituto Politécnico Nacional
CICATA Querétaro
Queretaro, Mexico
egonzalezj@ipn.mx

Omar Jiménez–Ramírez
Instituto Politécnico Nacional
SEPI ESIME–Culhuacan
CDMX, Mexico
ojimenezr@ipn.mx

***Abstract*—Piezoelectric transducers are characterized by the ability they have to convert a mechanical disturbance into electrical energy (piezoelectric effect). Using this property, piezoelectric transducers are able to harvest the energy from the noise environment, so that this energy can be stored in batteries or can be used for specific applications. Piezoelectric transducers, and their use in the harvesting of energy produced by environmental noise, are an alternative within clean energies, since noise can be considered an inexhaustible, renewable and sustainable source of energy. This work describes the characterization of different piezoelectric transducers and how they can be used to harvest energy from the environmental noise. The obtained results help to select transducers efficient in the energy harvesting considering their frequency response, resonance frequency, admitted power and sensitivity. Finally, this work shows how these characteristics influence in the efficiency of the harvesting of energy produced by environmental noise.**

***Index Terms*—Clean energy, Piezoelectric transducers, Environmental noise, Energy harvesting.**

I. Introduction

Nowadays, the growing demand for electricity and the destruction of the environment have driven the development of new ways of harvesting energy. This energy can be classified as clean or renewable energy. This kind of renewable energy must comply with conditions that guarantee the equilibrium between the environmental conservation and the technological development.

Among the clean energies that are currently used are the energies harvested by using hydroelectric, wind, solar, oceanic and geological systems. This type of energy represents approximately 26.5% in the generation of energy worldwide, of which 16.4% are produced by hydroelectric systems, 5.6% by wind systems, 1.9% in photovoltaic systems, 0.4% by geothermal and oceanic systems and the rest by biomass systems [1]. However, there is a discussion of how it is that new energy harvesting systems can be made from sources considered pollutants for the environment.

One of the biggest problems facing society and large cities worldwide is the contamination by mechanical vibrations; this type of contamination is known as environmental noise, which is generated by actions such as the industrial or commercial activities, the noise produced by vehicles and the reproduction of music with high volume, among others. When these actions are performed simultaneously in some location for long periods of time, they can cause a high concentration of energy, which can be harvested, stored and applied as electric power.

The way to take advantage of environmental noise as an energy source is a bit complicated. However, it is possible by using piezoelectric devices, which generate potential differentials from stress produced in them by an external mechanical force (piezoelectric effect).

This work shows the experimental analysis to obtain the electrical parameters of the piezoelectric transducers, as well as the characterization of the environmental noise obtained from different locations. The characterization of piezoelectric transducers will contribute to select the best transducer for a specific location in which the environmental noise is produced.

This work is divided into five sections. Section II shows the works related to the harvest of energy by means of piezoelectric trasducers. Section III shows the characterization of different piezoelectric commercial transducers. Section IV shows the characterization of environmental noise in four different locations. Section V shows some criteria to select a piezoelectric transducer for the energy harvesting in a specific location. Finally, Section VI shows the conclusions for this work.

II. Related works

From the discovery of the piezoelectric effect realized by the Curie brothers in 1880 [2], the use of piezoelectric devices to harvest clean and sustainable energy has begun to have a wide technological development. The energy harvesting systems tipically use the energy produced by the wind, tides and the human body, among others [3]. The following is a review

This work was supported by the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT-México) [Grant number CVU–829790 (D. Aguilar-Torres)] and the Instituto Politécnico Nacional (IPN–México) [Grant numbers SIP–IPN–20196692 (R. Vázquez–Medina) and SIP–IPN–20195931 (O. Jiménez–Ramírez)]. Corresponding author: O. Jiménez–Ramírez (ojimenezr@ipn.mx)

of the different works that have contributed to design energy harvesting devices.

Among the different devices for harvesting energy that work from the piezoelectric effect is the energy harvester designed by Taylor in 2001 [4]. This energy harvesting system works by using the flow of water from rivers and oceans to be converted into electrical energy with the use of piezoelectric polymers. In this case, Taylor reported that the designed system has a maximum efficiency of 3.7%.

In 2006 Chen designed a small-scale energy harvesting system using the energy of the wind [5]. This device uses bimorphic piezoelectric devices placed on the blades of a fan. From the air flow, the fan produced a disturbance on piezoelectric devices with a series of brushes placed on the fan perimeter generating a potential differential. The power maximal produced by for that system was 1.2mW.

Wang designed an energy harvester in 2018 [6], which was constituted by a piezoelectric film placed inside a mechanical resonator. Then, the noise generated by a train, the harvested energy was stored in a super capacitor. That device managed 35.8v integrating several energy harvesting modules.

In 2019 Jiang developed a device to harvest energy from the different mechanical signals generated by the human body [7]. That device was composed of an array of flexible piezoelectric transducers placed inside a flexible membrane. That device harvested signals greater than 2vpp and it can be used to generate direct current to provide energy to internal devices such as pacemakers. Also in 2019, some experimental works have been proposed; for example, Nabavi [8] harvested energy from the breaking of the waves. Also, Shan [9] proposed a energy harvesting system based on the energy generated in tunnels.

The development of systems to harvest clean and sustainable energy from piezoelectric devices is increasing in a important way. However, the development of new devices on a large scale still requires a greater effort in the development of piezoelectric materials.

III. Characterization of piezoelectric transducers.

Piezoelectric transducers (PZT) have become a viable option to harvest energy from mechanical vibrations. A advantage of the piezoelectric devices is that they are based on the physical phenomenon called direct piezoelectric effect, which is generated by piezoelectric materials such as the crystals, ceramics and Rochelle salts [10]. The direct piezoelectric effect is generated when one of the faces of the piezoelectric materials suffer a deformation by a mechanical force. A dipole will be generated by the loss of symmetry in the piezoelectric material generating a potential differential. This phenomenon can also be generated in an inverse way. That is, if an electric field is applied to some of the faces of the piezoelectric material, then a mechanical distortion will be generated at its output. This property on the piezoelectric devices allow them to have a dual function, they can be loudspeaker or microphone [11].

The characterization of piezoelectric transducers shown in this work considers the PZT as an electro-acoustic device [12]. From this assertion, the characteristics considered are the following: frequency response, resonance frequency, admitted power and sensitivity. The devices used to measure these electrical parameters are monomorphic disk PZTs (see Fig. 1). Table I shows the diameter of the PZTs used in this work.

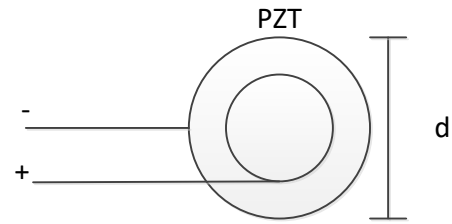


Fig. 1. Piezoelectric transducer diagram (PZT).

TABLE I
Piezoelectric transducers diameters.

Piezoelectric transducer (PZT)	Diameter ($d[mm]$)
PZT1	35
PZT2	30
PZT3	25
PZT4	20

A. Frequency response

According to the standard NOM-CH-052-1985 [15], the frequency response of a PZT must be estimated by placing a sound level meter calibrated to 1kHz, 1W and 90dB and it must be located to 1m from that PZT. Then, the PZT is excited with a pink noise generator and the signal generated by the PZT will be picked up by the sound level meter, which will be connected to a spectrum analyzer. FFT spectrum will allow to visualize the frequency response of the PZT that is being analyzed. The measurement system is shown in Fig. 2.

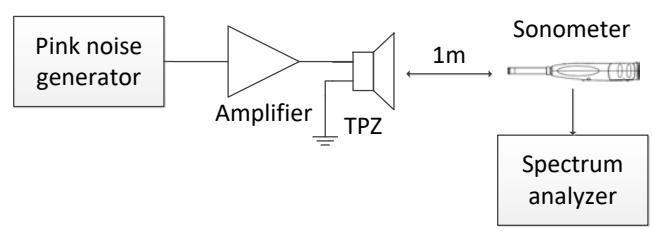


Fig. 2. Block diagram of the system for measuring the frequency response of PTZ.

Once the experimental stage was assembled, multiple tests were carried out to corroborate that the frequency response of PZT obtained from each device did not change in all experiments. The results obtained for each transducers are shown in Fig. 3.

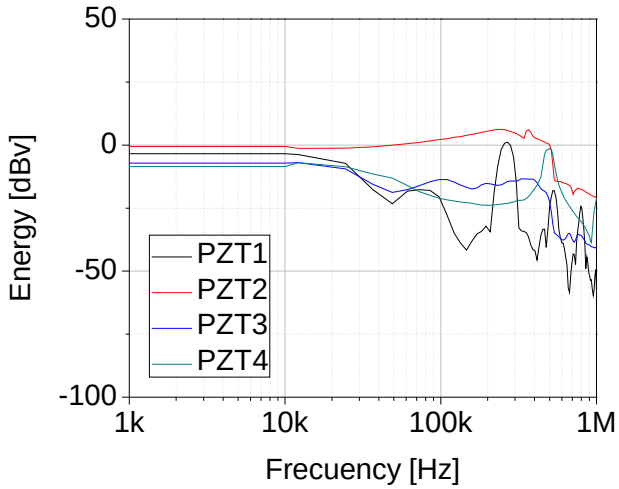


Fig. 3. Frequency response of PZTs.

The frequency response for PZTs tested shows that the bandwidth is ranged from 20Hz to 1MHz. Notice that PZT1 has a frequency response with large variations in its bandwidth. This condition limits that PZT1 can be used to harvest energy at high frecuency bands. In other hand, notice that PZT4 has a frequency response with a soft decay when the frequency is increased. This decay in the frequency response for PZT4 gives a broad bandwidth useful in the audible spectrum. However, in the same way as PZT1, PZT4 suffers from oscillations at high frequencies delimiting its effective use for harvesting energy.

The frequency response of PZT1 and PZT4 covers a wide range of frequencies. However, them frequency responses suffer fluctuations at high frequencies. The fluctuations on frequency reponses for PZT1 and PZT4 will affect the energy harvest when the noise has components in high frequencies. By contrast, PZT2 and PZT3 have a higher useful bandwidth. This condition for PZT2 and PZT3 make them a better option for the energy harvesting systems based on environmental noise, since their frequency response shows a more homogeneous behavior compared to PZT1 and PZT4.

B. Resonance frequency

The resonance frequency in PZTs can not be measured directly and the Thiele-Small parameters must be used [13] [14]. These parameters facilitate the estimation of the resonance frequency for a PZT by using a fine sweep of frequencies considering a reference resistance (see Fig. 4).

The resonance frequency depends of the voltages measured at the output of the amplifier and the PZTs and the current on the resistance R_{ref} [16]. The impedance obtained will be merely resistive, since the resonance frequency for the PZT will be identified when the imaginary part is zero and therefore the voltage and current will be in phase. By Ohm's law, the impedance for the transducer will be calculated according to Eq. 1.

$$Z = \frac{V}{I}, \tag{1}$$

where Z is the impedance, V is the voltage and I is the current.

Taking V as the voltage in TPZ, Eq. 1 is rewritten as Eq. 2

$$Z = \frac{V_{TPZ}}{I} \tag{2}$$

and the current I will be written as Eq. 3

$$I = \frac{V_{amp} - V_{TPZ}}{R_{ref}} \tag{3}$$

Substituting Eq. 3 in Eq. 2 is obtained Eq. 4.

$$Z = \frac{V_{TPZ} R_{ref}}{V_{amp} - V_{TPZ}} \tag{4}$$

Considering Eq. 4 and the circuit proposed by Thiele and Small, a fine sweep of frequencies is performed and the voltages of the amplifier and the PZT for each frequency will be measured and then, the current and impendance will be calculated. With the values of voltage and current, the impedance for each frequency value will be calculated.

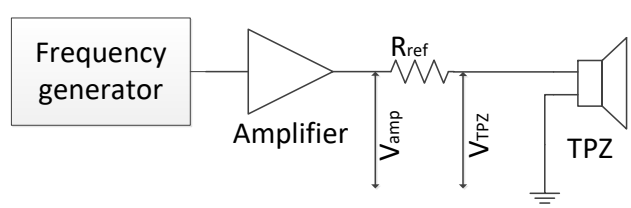


Fig. 4. Block diagram of the circuit to measure the resonance frequency.

Figures 5, 6, 7 and 8 show the resonance frequency for PZT1, PZT2, PZT3 and PZT4. In order to obtain the resonance frequency, a fine frequency for each PZT scan was carried out from 500Hz to 1MHz. Notice that, the resonance frequency for PZT1 is located at 2.7kHz. At this frecuency PZT1 will have the highest harvests energy. The resonance frecuency for PZT1 shows two overtones at 19.5KHz and 80.5kHz, which can contribute to harvest more energy [17].

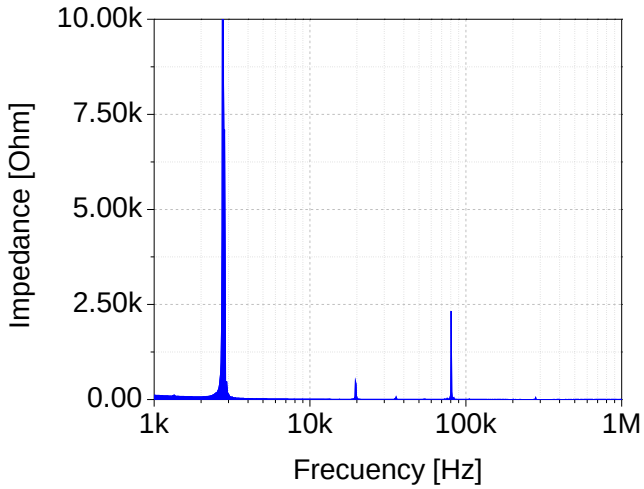


Fig. 5. Resonance frequency and overtones for PZT1.

Figure 6 shows the resonant frecuency for PZT2, which is located at 3.1kHz. At this frequency, PZT2 will harvest more energy and it shows four overtones located at 4.8kHz, 8kHz, 21.4kHz and 108kHz. These overtones will contribute to have a better energy harvesting.

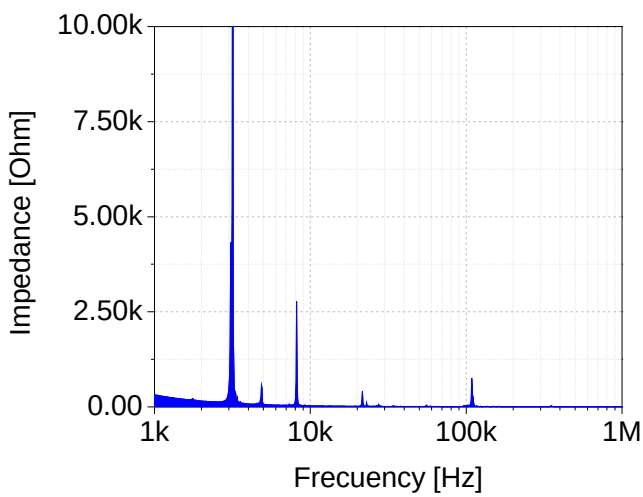


Fig. 6. Resonance frequencies and overtones for PZT2.

Figure 7 shows the resonance frequency and the overtones for PZT3, which is located at 4.8kHz. At this frequency, PZT3 will harvest more energy and it has two overtones at 29.2kHz and 126kHz. These two overtones will contribute to have a better energy harvesting.

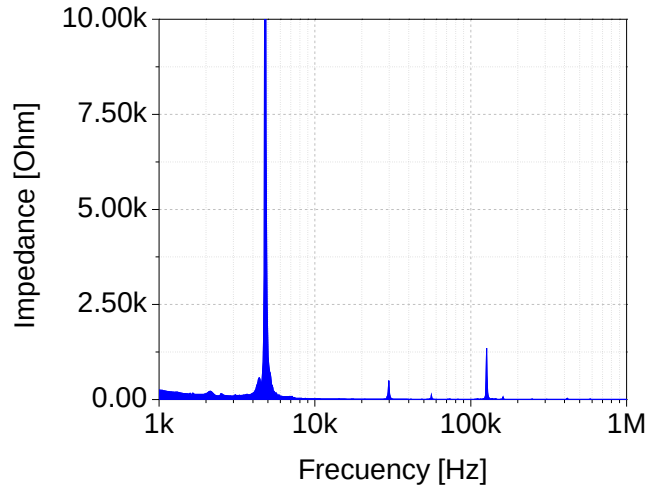


Fig. 7. Resonance frequencies and overtones for PZT3.

Figure 8 shows the resonance frecuency for PZT4, which is located at 2.7kHz. At this resonant frequency, PZT4 will harvest more energy and it shows three overtones located at 19.5kHz, 81kHz and 105.6kHz. These overtones will contribute to have a better energy harvesting.

The resonance frequency for the four PZTs is located between 2kHz and 5kHz. This frequency range is common for the bandwith of environmental noise in the audible range.

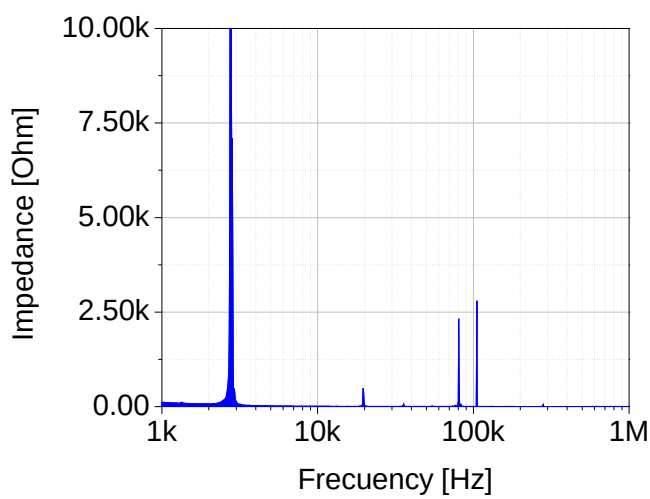


Fig. 8. Resonance frequencies and overtones for PZT4.

C. Sensitivity

According to the standard UNE 21302-801:2001 [18], the sensitivity for a PZT must be estimated by placing on the PZT a sound level meter at 1kHz and 1W. The assembly of the measurement system is shown in Fig. 9.

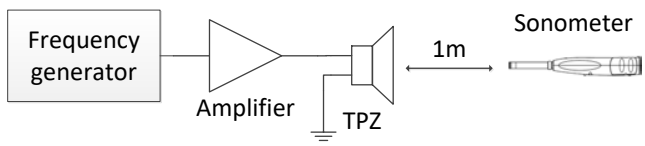


Fig. 9. Block diagram to estimate the sensitivity for a PZT.

The sensitivity of a PZT refers to the amount of electric field that it can convert into mechanical energy and inversely. The sensitivity measurement of each PZT will be the minimum power that the PZT will convert from mechanical energy. The sensitivity for each PZT is shown in Fig. 10.

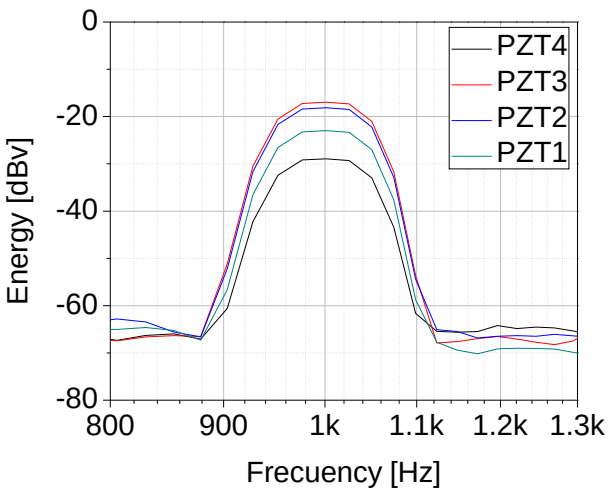


Fig. 10. Sensitivity for PZTs.

Figure 10 shows the results obtained of the four piezoelectric devices analyzed. The sensitivity obtained for the four PZTs analyzed indicates that the PZT2 and PZT3 have a greater sensitivity compared to PZT1 and PZT4. This condition indicates that PZT2 and PZT3 have a greater capacity to transform mechanical energy into electrical energy. Table II shows the sensitivity levels in dBA; these data will be used to calculate the admissible power for each PZT.

TABLE II
TRANSDUCERS SENSITIVITY WEIGHTED

Transducer	Sensitivity [dBA]
PZT1	40.0
PZT2	54.2
PZT3	45.0
PZT4	36.9

D. Admitted power

The admitted power is directly related to the PZTs sensitivity. From the measured sensitivity of each PZT will be calculated the minimum admitted power, which will be calculated according to Eq. 5.

$$P = I4\pi r^2, \tag{5}$$

where, P is the power, I the acoustic intensity and r the transducers radius.

To calculate the acoustic intensity given the sensitivity level Eq. 6 is used.

$$I = I_{ref} 10^{\frac{SPL}{10}} \tag{6}$$

where I_{ref} is the reference intensity and SPL is the sensitivity in dBA referred to 20μPa.

Table III shows the calculated minimum admited power of each of the piezoelectric devices.

TABLE III
MINIMUM ADMITTED POWER

Tranducer	Iref [W]	P[W]
PZT1	10.00n	0.15n
PZT2	260.00n	2.95n
PZT3	31.00n	0.24n
PZT4	4.80n	0.28n

Electric parameters

Table IV shows a compilation for all the measured and calculated electrical parameters for each PZT.

TABLE IV
ELECTRIC PARAMETERS FOR THE PZTS USED.

	PZT1	PZT2	PZT3	PZT4
Frecuency response [Hz]	500-100k	500-400k	500-500k	500-500k
Resonant frecuency [Hz]	2.7k	3.1k	4.8k	2.7k
Sensitivity [dBA]	40.0	54.2	45.0	36.9
Admited power [W]	0.15n	2.90n	0.24n	0.28n

IV. ENVIRONMENTAL NOISE CHARACTERIZATION

Noise is one of the main pollutants in the world. To know how noise is distributed, the noise maps helps to locate the places where the greatest amounts of environmental noise are concentrated. The noise can be classified according to the standard NOM-AA-062-1979 [19] as a impulsive, intermittent, tonal or low frequency signal. The set of these types of noise is called environmental noise and is ranged from 35 to more than 90 dB. Figures 11, 12 and 13 show noise maps of Mexico, Paris and New York.

The environmental noise must be treated as a sound with intensity variations at the time and frequency domain. The noise distribution can be described by the spectral density according to Eq. 7.

$$\iota = \frac{\Delta I}{\Delta f}, \tag{7}$$

where ι is the intensity between the bandwidth Δf.

Then the total intensity of the noise signal within a given frequency band is written according to Eq. 8.

$$I = \int_{f1}^{f2} \iota df. \tag{8}$$

For almost all noise signals, the instantaneous spectral density will be variant in time such that the spectral density will be an average within a certain time range τ. This average is written according to Eq. 9.

$$\iota = \langle \iota(t) \rangle_\tau \tag{9}$$

To have a measurement in decibels of ι should be perform the calculation of the spectrum intensity level (ISL). To the calculation of ISL Eq. 10 is used.

$$ISL = 10 \log (\iota \cdot 1Hz / I_{ref}), \tag{10}$$

where $I_{ref} = 1 \times 10^{-12} W/m^2$.

ISL depends of the frequency, the intensity level will be calculated by subdividing the total bandwidth into small frequency intervals and calculating the spectral density of each subdivision. The total intensity level of the noise signal can be calculated according to Eq. 11.

$$IL = 10 \log \left[\left(\sum_i^n I_i \right) / I_{ref} \right] \tag{11}$$

IL can be obtained measuring the noise by using a calibrated sound level meter and processing the voltage signal obtained from an adjustable filter.

Figure 11 shows the noise map for the Mexico City, showing a table of sound intensity levels of reference to know where is located the greatest amount of noise. The map shows how the places with the highest noise concentrations are located in the main roads of the city.

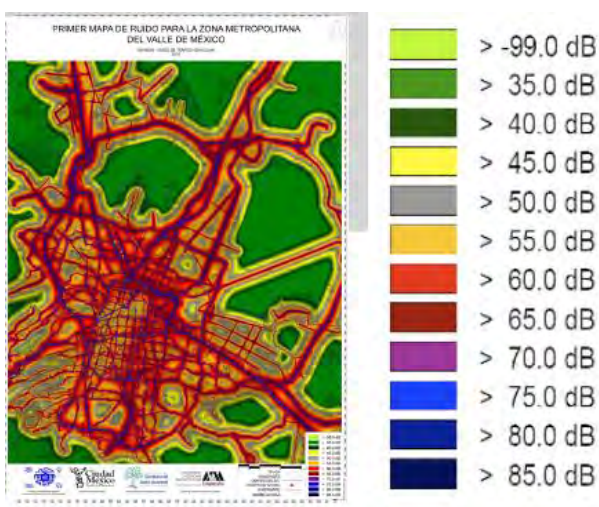


Fig. 11. Noise map for Mexico City by Rodríguez and Garay (2012) [20].

Figure 12 shows the noise map for the Paris City. In the same way that the noise map of Mexico City, this map shows a reference table that describes in which parts of the city the greatest amount of noise is concentrated. In Paris, it is shown that the highest concentrations of noise are located on roads where a large number of cars and people circulate daily.

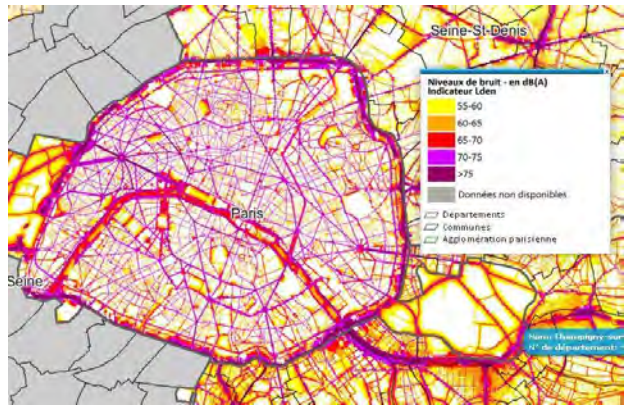


Fig. 12. Noise map for Paris City obteined from BRUITPARIF (2011) [21].

Finally, the noise map for the city of New York is shown in Fig. 13. The New York City map shows the noise concentration areas, which are located at the city downtown and in its main roads.

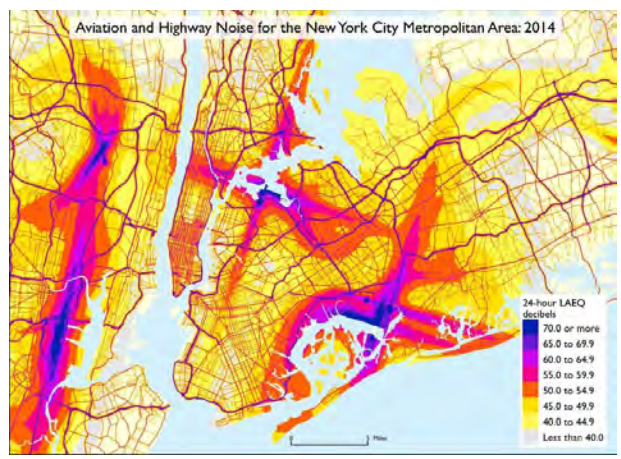


Fig. 13. Noise map for New York City from the U.S. Transportation Noise Map (2014) [22].

Noise concentrations in the three maps show that the greatest amount of noise is always concentrated in the main roads of each city. This condition is due to the vehicular traffic, as well as the flow of people. However, high noises concentrations can exist for short time periods during the day in areas with low average noise; for example: schools, supermarkets and less busy streets.

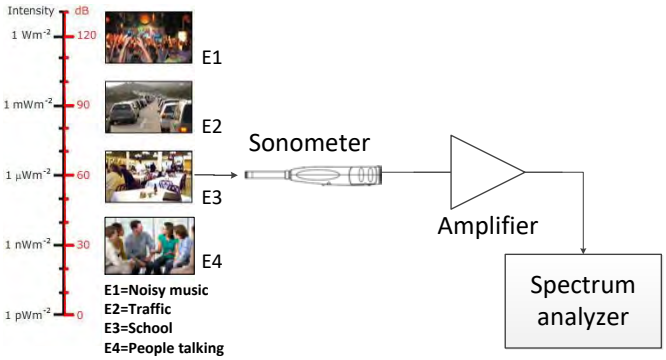


Fig. 14. Block diagram of the circuit for the measurement of the environmental noise.

Characterization of the environmental noise is performed using the electric circuit of Fig. 14. This circuit adquires the noise signal by a sound level meter and a spectrum analyzer. The characterization of environmental noise for the four locations are analyzed: vehicular traffic zone, school, music zone and talking people zone, and they are shown in Fig. 15.

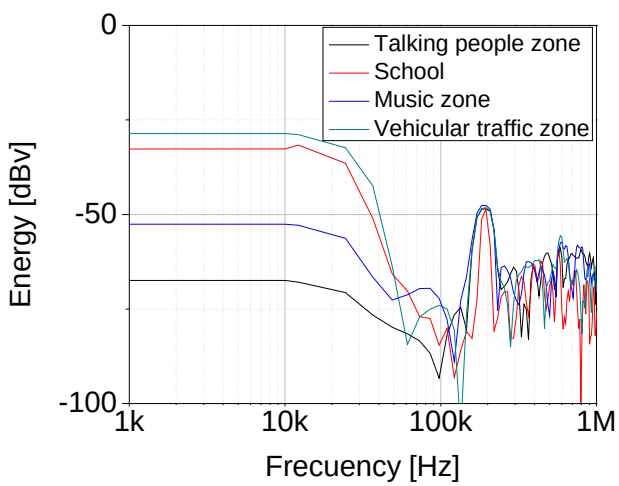


Fig. 15. Frequency response for different locations.

Figure 15 shows the frequency response and its energy density of each location. Notice how the noise for the four locations have spectral components from 20Hz to 500kHz. The traffic and music zones have the highest energy levels in the audible range and although they have some decay in the frequency band that goes from 100kHz to 200kHz but a flat energy level after 200kHz. The school has a considerable power peak in the audible range; however, it has fluctuations throughout the ultrasonic spectrum. For the talking people zone the energy density is small to be considered in the use of energy harvests.

The maximum, minimum and average sound intensity level were measured for each location analyzed. The results obtained are shown in Table V.

TABLE V
ENVIRONMENTAL NOISE LEVELS

Ambient	IL_{Max}[dBA]	IL_{Aver} [dBA]	IL_{Min} [dBA]
Talking people zone	52.7	39.3	25.6
School	92.7	73.3	70.0
Music zone	85.5	73.8	42.5
Vehicular traffic zone	98.0	85.0	74.0

Table V shows the sound intensity levels of each of the locations analyzed. The environments corresponding to school, vehicular traffic zone and music zone are viable to be considered in the harvest of energy by environmental noise. However, considering the frequency response of these three environments it is necessary to highlight that although the school environment has higher levels in the upper and lower limits compared to the music zone shown in Table V, it is more viable the application of energy harvesting systems in music zone, since the frequency spectrum is wider (see Fig. 15) and the average sound intensity is higher (see Table V). The vehicle traffic zone turns out to be the most suitable for the harvesting of energy by environmental noise, since it has high levels of energy and a broad frequency spectrum to be used.

With the knowledge of the frequency response and the energy density of each of the environments, the most viable stage can be chosen to improve the efficiency of the energy harvest with the use of piezoelectric transducers.

V. HARVEST OF ENVIRONMENTAL NOISE

PZT2 and PZT3 have been considered, as well as the environmental noise produced by vehicular traffic and music zones for the analysis of the efficiency of these two PZTs. Figures 16 and 17 show the results obtained from the energy harvesting efficiency. The calculation of efficiency in the energy harvest of a PZT will be realized through the relationship between the spectral density of the environmental noise with respect to the spectral density generated by the PZT. This relation is shown in Eq. 12.

$$\eta = \frac{E_{PZT}}{E_{Noise}} \tag{12}$$

where η is the efficiency obtained from the energy harvest, E_{PZT} is the output energy of the PZT and E_{Noise} is the input energy generated by the environmental noise.

Figure 16 shows the results obtained from the energy harvesting efficiency of PZT2 in the two selected locations. The efficiency curves show how PZT2 is a better option to harvest energy in vehicular traffic zone, having a efficiency of 4.9%. The music zone has a maximum efficiency of 4.7 %. Although the maximum efficiency of PZT2 in both locations is similar, the area under the curve corresponding to the vehicular traffic zone indicating that PZT2 has a higher average efficiency.

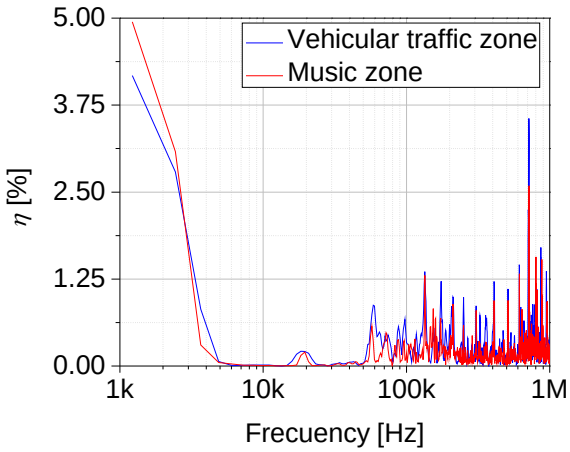


Fig. 16. Efficiency for PZT2 considering two locations.

Figure 17 shows the results obteined from the energy harvesting efficiency of PZT3 in the two selected locations. The efficiency curves show how PZT3 is a better option to harvest energy in vehicular traffic zone, having a efficiency of 5%. The music zone has a maximum efficiency of 4.5%. Calculating the area under the efficiency curve of the vehicular traffic zone and the music zone can be notice that PZT3 has a higher average efficiency in the vehicular traffic zone.

The efficiency curves in Figs. 16 and 17 show how PZT2 and PZT3 perform better in vehicular traffic zone. The characterization of PZTs used in this work, as well as the characterization performed in the different noise locations, have given the sufficient bases to select the devices with the best electrical conditions to harvest energy in the indicated locations.

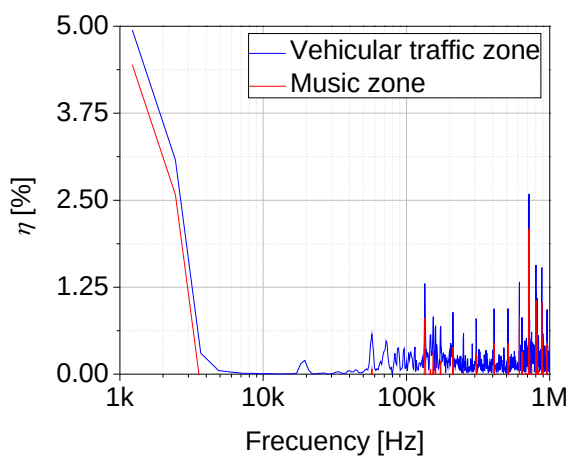


Fig. 17. Efficiency for PZT3 considering two locations.

VI. Conclusions

The characterization of different piezoelectric devices, as well as the characterization of ambient noise in different locations help to energy harvest. In this work it was shown how, from the electrical parameters (frequency response, resonance frequency, sensitivity and allowed power), it is possible to select the piezoelectric devices that can have a better performance in the energy harvesting according to noise locations. However, it is necessary to know the energy density and frequency response of different locations to know which location has the better conditions for the energy harvesting. The efficiency for the piezoelectric devices used is low compared to photovoltaic cells, which have efficiencies up to 26%. The design and characterization of more complex devices improve the efficiency of energy harvesting systems.

References

[1] IRENA, "Renewable Power Generation Costs in 2017", International RenewableEnergy Agency, Abu Dhabi, (2018).
[2] Ballato, A. et al.(1996, November). Piezoelectricity: history and new thrusts. In 1996 IEEE Ultrasonics Symposium. Proceedings (Vol. 1, pp. 575-583). IEEE.
[3] Priya, S. et al. (2007). Advances in energy harvesting using low profile piezoelectric transducers. Journal of electroceramics, 19(1), 167-184.
[4] Taylor, George W. et al. "The energy harvesting eel: a small subsurface ocean/river power generator." IEEE journal of oceanic engineering 26.4 (2001): 539-547.
[5] Chen, Chih-Ta, Rashed Adnan Islam, and Shashank Priya. "Electric energy generator." IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control 53.3 (2006): 656-661.
[6] Wang, Yuan. et al. "A renewable low-frequency acoustic energy harvesting noise barrier for high-speed railways using a Helmholtz resonator and a PVDF film." Applied energy 230 (2018): 52-61.
[7] Jiang, Laiming. et al. "Flexible piezoelectric ultrasonic energy harvester array for bio-implantable wireless generator." Nano energy 56 (2019): 216-224.
[8] Nabavi, Seyedeh Fatemeh, et al. "An ocean wave-based piezoelectric energy harvesting system using breaking wave force." International Journal of Mechanical Sciences 151 (2019): 498-507.
[9] Shan, Xiaobiao, et al. "A curved panel energy harvester for aeroelastic vibration." Applied Energy 249 (2019): 58-66.
[10] Cupich Rodríguez, M., & Elizondo Garza, F. J. (2000). Actuadores piezoelctricos. Ingenieras, 3(6), 22-28.
[11] Castellanos, N. (2013). Preliminary evaluation of the use of the piezoelectric effect for power generation. INVENTUM, 8(15), 35-40.
[12] Moser, M., & Barros, J. L. (2009). Ingeniera acústica: teoría y aplicaciones. Springer Science & Business Media.
[13] Struck, C. J. (1987, March). Determination of the Thiele-Small parameters using two-channel FFT analysis. In Audio Engineering Society Convention 82. Audio Engineering Society.
[14] Thiele, N. Los parámetros Thiele-Small en la medición, especificación y diseno de altavoces.
[15] NOM-CH-052-1985,FEP:1985-06-06 Respuesta en frecuencia de altavoces, Mtodo de medicin.
[16] Gokcek, C. (2003, June). Tracking the resonance frequency of a series RLC circuit using a phase locked loop. In Proceedings of 2003 IEEE Conference on Control Applications, 2003. CCA 2003. (Vol. 1, pp. 609-613). IEEE.
[17] Gonzalez, A. M., and C. Alemany. "Estudio de los sobretonos del modo de vibracin en espesorresonadores piezoelctricos con prdidas." (1995).
[18] UNE 21302-801:2001; Sensibilidad de un transdcutor.
[19] NOM-AA-062-1979, FEP:1979-08-02, CAN: No Obligatoria Acústica - Determinación de los niveles de ruido ambiental
[20] Rodríguez Manzo, F. E., & Garay Vargas, E. (2012). El mapa de ruido de la ciudad de México.
[21] BRUITPARIF, 2011, Niveaux de bruit, available at: https://www.bruitparif.fr/les-indicateurs
[22] U.S. Department of Transportation, Bureau of Transportation Statistics, National Transportation Noise Map; U.S. Census Bureau, 2014 American Community Survey 5-year Estimates; National Institute on Deafness and Other Communication Disorders, I Love What I Hear! Common Sounds , available at :https://www.nidcd.nih.gov/health/i-love-what-i-hear-common-sounds

Study of the electrodynamic and fine structure effects produced by the presence of water in dye sensitized solar cells

Alfredo Romero Contreras
Instituto de Física "Ing. Luis Rivera Terrazas"
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Puebla, México
zanji17@hotmail.com

Abstract — **The water incorporation into Dye-sensitized solar cells (DSSCs) generates changes on its performance, it has been observed incorporating water improves the efficiency until five percent. When water concentration increases (more than 5 %) the efficiency decreases. The basic photovoltaic parameters are studied as the water percentage changes. The electrodynamical properties as the transport and lifetime are measured and analyzed. It was found that transport time improves due when the water concentration was 5 %. Both, photovoltaic and electrodynamical properties are discussed and correlated.**

Keywords—solar cells;aqueous-cell; electrodynamic.

I. INTRODUCCIÓN

Solar cells are devices capable of transform photons into electrons. These devices are classified into three generations according to their characteristics. The first generation has reached the highest efficiencies (about 25 %), one requirement is that materials must be monocrystalline. The second generation uses thin films materials. The third generation uses the nanotechnology in order to separate the electron injection properties from the electronic transport. Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) are part of the third generation of photovoltaic devices.

A DSSC is formed by a photoanode and a counter-electrode, between them, there is an electrolytic solution. The photoanode is an FTO glass printed with high band gap semiconductor nanoparticles.

The semiconductor is sensitized with a dye which absorbs light in the visible region. In the other hand, the counter-electrode is an FTO glass covered with a catalyst, the most used is platinum. Finally, the electrolyte solution is needed to complete the oxidation-reduction cycle and it is based, commonly, in the I^-/I_3^- ions.[2]

The electrolyte is based in organic and volatile solvents that affect the stability of the DSSCs because of their low vapor pressure. The solvents could be dangerous for human healthy and for the environment. One of the aims is to change these liquids by safe and environment-friendly solvents as the water.

Many studies about the presence of water into DSSCs have been shown different results. The first study by Lindquist *et. al.* (1998) demonstrated that the incorporation of water in the electrolyte solution decreased the efficiency. [3] Since this study water was considered a poison for solar cells.

Then, Weng *et. al.* showed that efficiency increased while the water amount also increased. [4]

In 2010, Brian O'Reagan *et. al.* studied the presence of water using and hydrophobic dye. The results showed that efficiency was not change until 80 % of water. [5]

Finally, Frank *et. al.* published new results using two configurations of DSSCs. The first one was a high stability configuration and the second one was a high efficiency configuration. They showed that the efficiency increased when water increased until 10 % in both cases.

It seems water improves the DSSC performance. However, there is not an overwhelming and complete study about the water incorporation in DSSCs. [6]

II. EXPERIMENTAL METHODS.

DSSCs will be studied changing the relative percentage of water into the electrolyte solution. The photoanode is an FTO glass (8-10 Ω cm resistivity) printed with a high band gap semiconductor (TiO_2 nanoparticles, band gap 3.2 eV, anatase phase). The average size of the nanoparticles is 20 nm.

The dye is a hydrophobic ruthenium-based dye called Z907 (0.3 mM, Greatcell) dissolved in a ter-buthyl/acetonitrile mixture (99.9 % from Sigma Aldrich). For the counter-electrode, a platinum solution is used as the catalyst (0.3 M H_2PtCl_6, Sigma Aldrich, dissolved in pure isopropanol).

The electrolyte solution is based in the iodide/triiodide ions (0.6 M 1-buthyl-3-methyl imidazolium iodide and 0.03 M iodide mix in acetonitrile/valeronitrile 85:15 % v/v). The water concentration changed from 0 until 40 % v/v in relation with the electrolyte volume.

A. Characterization

JV Curves

The JV curves were obtained using a white LED. The cell is connected to a SMU multimeter, while the cell is illuminated a voltage is applied and the current is measured at the same time. The applied voltage range was from -0.1 to 0.8 V.

Small perturbations

The small perturbation measurements were carried out with a red LED (560 nm). The cell is illuminated and a small perturbation about 10 % of the voltage offset is applied, then the cell is connected to a current/voltage amplificatory both from Stanford Research Systems.

The first configuration gives the transport time and the second gives the recombination time. The perturbation was modulated by a Tektronix function generator (square perturbation, frequency 1.2 Hz, 100 mV amplitude and 2 V as offset voltage).

The cell response was collected by a Tektronix TB1102B-EDU oscilloscope. Finally, the obtained curve is adjusted to a exponential function in order to get a characteristic time.

III. Results and Discussion

Figure 1 shows the most important photovoltaic parameters obtaining from the JV curves for the aqueous solar cells. Figure 1a shows the output power behavior. When water is added until 10 %, the output power is improved in comparison with the non-aqueous cell (0 % water). However, when water concentration increases in 20 and 40 %, the output power decreases. The maximum power is reached when water concentration is 5 %.

The second parameter is the short circuit current (J_{sc}) showed in Figure 1b. The J_{sc} is improved even at high water concentrations. The maximum J_{sc} is obtained at 5 % of water, then the J_{sc} decreases. Despite this behavior the J_{sc} is always higher than the non-aqueous cell. As it can be seen, the J_{sc} behavior is like the outpower behavior.

The third photovoltaic parameter is the open circuit voltage (V_{oc}). In figure 1c is observed that voltage doesn't change significantly when water content is low (from 0 until 10 %), however when water amount is 20 and 40 %, the V_{oc} decreases about 8 and 10 % respectively.

Finally, the fill factor (FF) was measured. The FF doesn't change significatively in the same range of water content (0-10%). When water reaches 20 and 40 % the FF decreases. The FF is correlated with a resistivity change. The presence of water is increasing the electrolyte resistivity as it can be seen in decreased of FF (the graph is not showed).

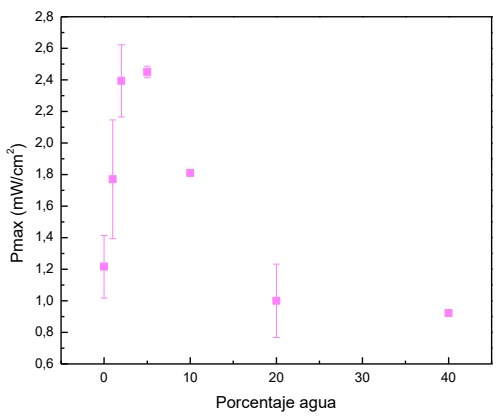


Figure 1a: Max[illegible] wer from aqueous cells.

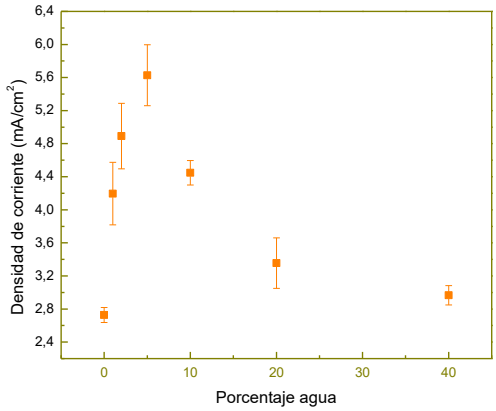


Figure 1b: Short current behavior from aqueous solar cells.

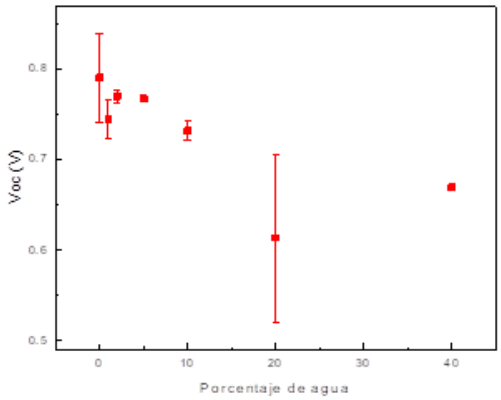


Figure 1c: Changes on the open circuit voltage as water-content dependence.

Figure 2 shows the electrodynamic measurements for transport properties. As it can be seen, the transport time increases adding water from 0 to 2 % but it decreases adding water in 5 %. This could explain the increase in the $J_{sc.}$ Adding water in 10 % improves the transport properties, but when water content is 20 and 40 % there is not a significant change.

In figure 3, the recombination time is graphed. The recombination time (or lifetime) increases as the water content increases until 2 %. The lifetime goes down at 5 % and it continues until 40 % of water. It also observed that at high water concentrations (20 and 40%), the lifetime measurements don't fit to a straight line and it indicates a possible change in the cells' kinetic.

In both cases (transport and recombination), there is a similar behavior and the values are almost the same. That indicates, transport and recombination are canceled by each

other and the phenomenon is not enough in order to explain the changes in the J_{sc}.

Finally, changes in the V_{oc} could be explained by a possible band edge movement. A simple method is to calculate the charge density and then plot it vs. V_{oc}. The points are fitting to a straight line and then are comparing with a reference (the non-aqueous cell). The next step is to choose a fix charge density and find the separation between the two lines (between the aqueous and non-aqueous cell) and project it to the x-axis. The value separation is band edge movement. Table 1 shows the experimental and calculated voltage values. It can be seen that the values are similar, and the band edge movement is the possible explanation for the V_{oc} changes. The graphs (not showed here) demonstrated that the band edge movement is upwards to more negative values.

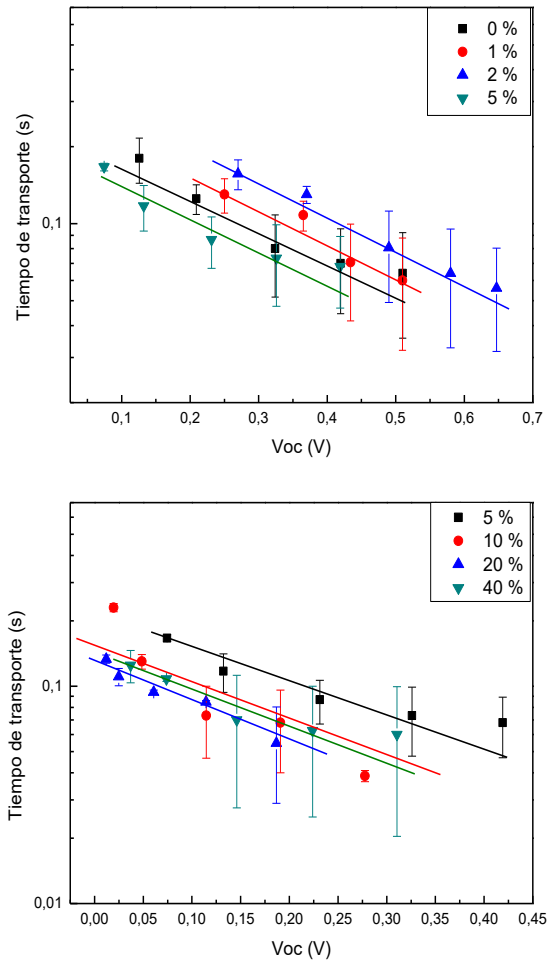


Figure 2: Changes in the transport time as the water concentration increases.

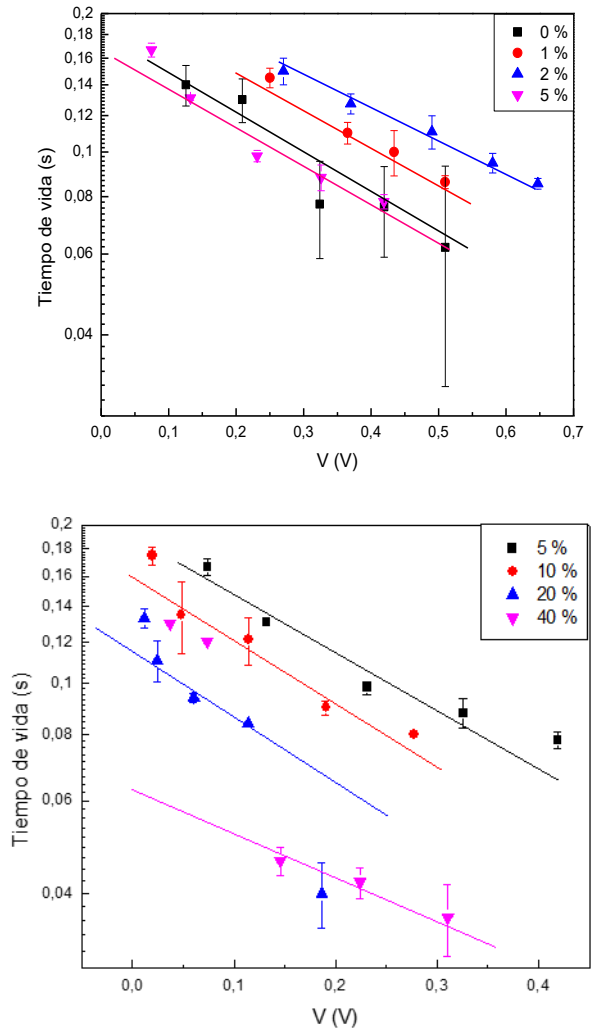


Figure 3: Behavior on the lifetime on DSSCs as the water content increases.

IV. Conclusions

The presence of water in the electrolyte solution improves the efficiency until 10 % of water. The maximum out power is reached when 5 % of water is added.

The J_{sc} increases when water is added, even at high concentrations. The maximum current is obtained when water concentration is 5 %.

The voltage doesn't change at low concentrations (until 10%). At high concentrations the voltage decreases in 18 % in comparison with the non-aqueous cell.

The FF doesn't change until 10 % of water. However, it decreases when 20 and 40 % of water is added.

The behavior of output power is influenced, mainly, by the current behavior as it was observed comparing figure 1a and 1b. J_{sc} is the most important photovoltaic parameter influences the cell behavior.

The transport and recombination times are small quantities and they don't represent a significant influence in order to explain the changes in the J_{sc} observed in figure 1.

Changes in the V_{oc} are caused by a band edge movement.

REFERENCIAS

[1] NREL. (2019, March). *National Renewable Energy Laboratory*. Retrieved from NREL: https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html

[2] K. Kalyanasundaram, "Dye-Sensitized Solar Cell", Boca Raton, Florida: EPFL Press, 2010.

[3] Y. Liu, A. Hagfeldt, X. Xiao and S. Lindquist, "Investigation of influence of redox species on the interfacial energetics of a dye sensitized nanoporous TiO_2 solar cell", Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 55, pp. 267-281, 1998.K. Elissa, "Title of paper if known," unpublished.

[4] H. Zhao, X. Yin, H. Li, Y. Lin and Y. X. Weng, "Explanation of effect of added water on dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cell: correlation between performance and carrier relaxation kinetics", Chin. Phys. Lett., vol. 24, pp.3272–3275, 2007.

[5] C. H. Law, S. C. Pathirana, X. Li, A. Y. Anderson, P. R. F., Barnes, A. Listorti, T. H. Ghaddar and B. O'Regan, "Waterbased electrolytes for dye-sensitized solar cells", Adv. Mater., vol. 22, pp. 4505-4509, 2010.

[6] M. Young, The Technical Writer's Handbook. Mill Valley, CA: University Science, 1989.

[7] K. Zhu, S. R. Jang and A. J. Frank, "Effects of water intrusion on the charge-carrier dynamics, performance, and stability of dye-sensitized solar cells", Energy Environ. Sci., vol. 5, pp 9492–9495, 2012.

Experimentos de optimización global en síntesis de sistemas distribuidos de tratamiento de efluentes

M.G. Hidalgo-Muñoz[1], *J.M. Zamora-Mata**
Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
Ciudad de México, México
*jmzm@xanum.uam.mx

R. Gallegos-Delgado
Departamento de Energía
Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco
Ciudad de México, México

***Resumen*— Las principales metodologías reportadas en la literatura para la síntesis de sistemas distribuidos de tratamiento de efluentes se basan en el uso de modelos no convexos de programación no lineal (PNL) desarrollados a partir de diferentes superestructuras que incorporan un amplio espectro de diseños alternativos. Sin embargo, por su naturaleza no convexa, los modelos de PNL utilizados muchas veces dan lugar a soluciones locales múltiples y las técnicas de optimización local frecuentemente convergen a diseños de baja calidad. En este trabajo se realiza un estudio computacional sobre la síntesis de sistemas distribuidos de tratamiento de efluentes resolviendo once casos de estudio con el software BARON, el cual incorpora un algoritmo de optimización global determinista basado en ramificación y acotamiento. Con este propósito se generan diferentes instancias de un modelo de PNL a partir de una superestructura de tratamiento distribuido que incorpora una alta conectividad entre las unidades de tratamiento, modeladas con tasa de remoción constante. Los experimentos se realizaron para problemas de la literatura que incluyen uno o múltiples contaminantes, así como una o múltiples unidades de tratamiento. Los resultados muestran que BARON es capaz de resolver a optimalidad global problemas de tamaños pequeños y medianos, sin embargo, para problemas relativamente grandes no es posible alcanzar una convergencia en tiempos de cómputo razonables, por debajo de los 10,800 s, con una abertura de aproximación baja.**

Keywords*— *Optimización global; diseño óptimo; tratamiento de efluentes; sistemas multicontaminantes; BARON.

I. INTRODUCCIÓN

La actividad industrial produce diariamente cantidades importantes de efluentes contaminados con una amplia variedad de desechos que son descargados hacia el medio ambiente. El uso intensivo y la contaminación del agua, han impulsado el desarrollo de legislaciones ambientales cada vez más estrictas para las industrias de proceso y los efluentes que éstas pueden descargar en los cuerpos de agua. Dichos efluentes típicamente son tratados en sistemas centralizados en los que todos los efluentes de proceso se colectan y se tratan de forma secuencial en las unidades de tratamiento disponibles [1]. El principal inconveniente de los sistemas de tratamiento centralizado es el procesamiento de grandes volúmenes de efluentes que pueden presentar bajas concentraciones de determinados contaminantes debido a la dilución que ocurre por el mezclado de efluentes que provienen de diferentes áreas de proceso y que no necesariamente acarrean los mismos contaminantes. En los sistemas distribuidos de tratamiento de efluentes, en cambio, las corrientes de efluentes se segregan para enviarse total o parcialmente a una o más de las unidades de tratamiento disponibles, y solo se mezclan si es conveniente, reduciendo el flujo de efluente a procesar en las unidades de tratamiento. Esta práctica puede significar una reducción en los costos de capital y de operación del sistema de tratamiento, ya que para la mayoría de las operaciones los costos son proporcionales al flujo total de efluente que es tratado [2, 3].

En la síntesis de sistemas distribuidos de tratamiento de efluentes se determina la secuencia de los procesos de tratamiento y su interconectividad a partir de las características de las corrientes efluentes que ingresan y egresan del sistema de tratamiento, así como de la naturaleza de los contaminantes presentes [4]. El diseño resultante debe presentar las condiciones de operación que permitan reducir las concentraciones de los contaminantes hasta su valor límite en la descarga hacia el medio ambiente al menor costo posible.

Desde el trabajo seminal de Takama y col. [5], se tienen reportados en la literatura diversos estudios sobre la síntesis de sistemas distribuidos de tratamiento de efluentes bajo un enfoque de modelado matemático a partir de superestructuras de red que incorporan una alta conectividad entre las unidades de tratamiento, ver por ejemplo los trabajos de Galán y Grossmann [6], Hernández-Suárez y col. [7,8] y Koleva y col. [9]. Típicamente, los modelos que se proponen son modelos no convexos de programación no lineal (PNL), o de Programación No Lineal Entera Mixta (PNL-EM) que difícilmente se pueden resolver a optimalidad global.

Actualmente se dispone de diversos programas comerciales para resolver problemas de programación matemática con técnicas de optimización global, Kronqvist y col. [10] presentan una revisión y comparación del software comercial aplicado a la solución de problemas convexos de PNL-EM. BARON es un sistema computacional para la solución global de problemas no convexos de PNL y PNL-EM que incorpora un algoritmo de optimización determinista de tipo ramificación y acotamiento. Para la solución de problemas no convexos el resolvedor genera sub-estimadores convexos y sobre-

[1] Agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para realizar sus estudios de doctorado en Ingeniería Química, y 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 para la realización de este trabajo.

estimadores cóncavos en combinación con una técnica espacial de ramificación y acotamiento. Las reformulaciones que se generan se utilizan para descomponer las funciones no convexas en funciones más simples con relajaciones convexas o cóncavas conocidas [10,11]. Dependiendo de las características del problema, es posible obtener una solución óptima global con cierta facilidad y en un tiempo razonablemente corto. Sin embargo, para problemas que involucran un número significativo de variables y restricciones, los recursos computacionales pueden ser prohibitivos para converger a una solución con una abertura de aproximación o tolerancia ("approximation gap") muy pequeña (~ 0.0).

La intención de este trabajo es ofrecer una descripción general del desempeño de BARON, implementado en el ambiente de GAMS, en la solución de problemas no convexos de PNL para la síntesis de sistemas distribuidos de tratamiento de efluentes. En la Sección II de este trabajo se describe el problema de síntesis de sistemas distribuidos de tratamiento de efluentes. En la Sección III se presenta la metodología de trabajo, primeramente se describe con detalle uno de los casos de estudio a modo de ejemplo ilustrativo, posteriormente se muestra la superestructura de red y el modelo de PNL asociados al ejemplo ilustrativo, más adelante se indica el conjunto de casos de estudio a resolver, y finalmente, se señala el criterio de paro y la tolerancia con los que se ejecutó el sistema GAMS/BARON. Los resultados y la discusión de éstos se presentan en la Sección IV. La Sección V sintetiza las conclusiones derivadas de los experimentos computacionales realizados.

II. Definición del problema

Dados un conjunto de corrientes efluentes de proceso caracterizadas por sus flujos y las concentraciones de los contaminantes que acarrea, y un conjunto de tecnologías de tratamiento caracterizadas por tasas de remoción constantes para remover uno o varios contaminantes; el problema de síntesis de sistemas de tratamiento distribuido de efluentes consiste en determinar la conectividad entre las operaciones de tratamiento, así como los flujos de efluente que circulan entre ellas. Las condiciones de operación del sistema de tratamiento deben ser tales que minimicen los costos de capital y de operación del sistema de tratamiento, los cuales se suponen directamente proporcionales al flujo total de efluentes que se envían a tratamiento, al mismo tiempo que se satisfacen las especificaciones de concentraciones máximas permitidas de los contaminantes en la descarga hacia el medio ambiente. Se supone además, que no hay pérdidas de efluente a lo largo del sistema de tratamiento.

Para determinar el diseño óptimo de un sistema de tratamiento, se debe considerar el mayor número posible de interconexiones entre las corrientes efluentes, las unidades de tratamiento y el punto de descarga de la red. Para ello, se recurre al modelado de estructuras redundantes como la propuesta por Takama y col. [5] que incorpora mezcladores y divisores asociados a las unidades de tratamiento que permiten interconectarlas y que además, abren la posibilidad de reciclar y recircular parte del efluente ya tratado. Cada corriente de efluente que ingresa a la red puede tener diferentes grados de tratamiento que van desde la ausencia de tratamiento (el efluente se envía directamente a la descarga de la red) hasta el tratamiento total en todas las unidades. En la Sección III se ilustra con mayor detalle el uso de la superestructura que se emplea en este trabajo para obtener los diseños de los sistemas de tratamiento de los casos de estudio abordados.

III. Metodología

A. *Ejemplo Ilustrativo*

Para ilustrar las características del problema de síntesis óptima de sistemas distribuidos de tratamiento de efluentes, a continuación se describe un caso de estudio. Este problema fue propuesto originalmente por Kuo y Smith [12], y consta de tres corrientes efluentes que acarrean a los contaminantes A, B y C. Los flujos y concentraciones de contaminantes en las corrientes efluentes se presentan en la Tabla 1. La especificación de descarga es de 100 ppm para cada uno de los contaminantes. Se dispone de tres unidades de tratamiento, cada una remueve un contaminante de acuerdo con las tasas de remoción que se indican en la Tabla 2. Se asume que los costos del sistema son proporcionales al flujo efluentes tratados.

Tabla 1. Datos de las corrientes efluentes

Corriente No.	Flujo (t/h)	Contaminante		
		A (ppm)	*B* (ppm)	*C* (ppm)
1	20	600	500	500
2	15	400	200	100
3	5	200	1000	200

Tabla 2. Datos de las unidades de tratamiento

Proceso No.	Relación de remoción de los contaminantes (%)		
	A	*B*	*C*
I	90	0	0
II	0	99	0
III	0	0	80

B. *Superestructura de red para la síntesis de sistemas de tratamiento distribuido de efluentes*

La superestructura de red que se utiliza en este trabajo consiste de tantos divisores iniciales como corrientes efluentes ingresen a la red de tratamiento con un flujo S_i. Cada corriente efluente, $i \in I$, puede ser tratada total o parcialmente en una o más de las unidades de tratamiento con un flujo f_i, o bien, puede ser directamente enviada al punto de descarga con un flujo $f_{i,e}$. Las unidades de tratamiento, $k \in K$, están provistas por un mezclador previo que recibe los efluentes que alimentan a cada unidad con un flujo t_k; además, cuentan con un divisor posterior que permite enviar todo o una fracción del efluente tratado a tres posibles destinos: *i*) la descarga final de la red con un flujo $t_{k,e}$, *ii*) a otra unidad de tratamiento con un flujo $t_{k,k'}$, y *iii*) reciclar una fracción $\alpha_{k,k}$ en esa misma unidad. Previo a la descarga, se ubica un mezclador final en el que convergen todos los flujos de efluentes provenientes de las unidades de tratamiento y de la alimentación del sistema de tratamiento. Las concentraciones de mezcla de los contaminantes en este punto deben ser tales que cumplan con los límites máximos permitidos para poder realizar la descarga hacia el medio

ambiente, es decir, $c_{j,e} \le c_{j,e}^{U}$. La Fig 1 presenta la superestructura utilizada para un sistema de 3 corrientes efluentes y 3 unidades de tratamiento [7].

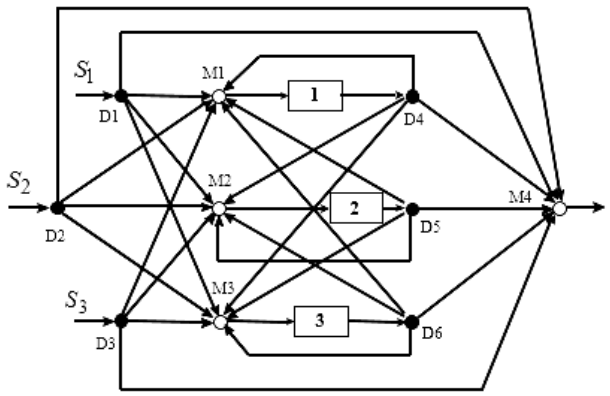


Fig. 1. Ejemplo de superestructura de red para un sistema de 3 corrientes efluentes y 3 unidades de tratamiento [7].

C. Modelo de PNL

El modelado de la superestructura de red utilizada para la síntesis de sistemas de tratamiento corresponde a los balances de flujo másico de agua y de contaminantes en cada mezclador y divisor de la superestructura, y en cada unidad de tratamiento. Los flujos de las corrientes de efluente a la entrada de la red, S_i, y las concentraciones de contaminantes, $C_{i,j}$, en ellas son parte de los datos conocidos del modelo. Del mismo modo, la tasa de remoción de contaminantes, $R_{j,k}$, con la que opera cada unidad de tratamiento, así como los límites de concentraciones máximas permitidas de contaminantes en la descarga de la red, $c_{j,e}^{U}$, son conocidos.

Las expresiones (1)-(28) integran el modelo explícito de PNL [13] asociado a la superestructura de la Fig. 1 y al ejemplo ilustrativo descrito al inicio de esta Sección.

Las restricciones (16)-(27) le atribuyen al modelo la característica de no convexidad, ya que todas ellas incluyen productos bilineales. El flujo másico de contaminante $w_{j,k,k'}$ que se envía de la unidad k a la unidad k' corresponde a una fracción $\alpha_{k,k'}$ del flujo másico $\bar{m}_{j,k}$ de contaminante que sale de la unidad k, como lo indican las expresiones (16), (18) y (20). El flujo másico de contaminante $w_{j,k,e}$ que se envía al punto de descarga desde la unidad k, corresponde a una fracción $\alpha_{k,e}$ de $\bar{m}_{j,k}$, como se muestra en (17), (19) y (21). De manera semejante, las restricciones (22)-(27) indican la relación entre el flujo de efluente t_k que egresa de la unidad k con los flujos que se envían a otra unidades de tratamiento, $t_{k,k'}$, y hacia la descarga del sistema, $t_{k,e}$, con sus respectivas fracciones de división.

$$\text{Min} \qquad z = t_1 + t_2 + t_3 \tag{1}$$

Sujeto a

Balances de efluente

En los divisores iniciales de la red

$$\begin{aligned} (f_{1,1} + f_{1,2} + f_{1,3}) + f_{1,e} &= S_1 \\ (f_{2,1} + f_{2,2} + f_{2,3}) + f_{2,e} &= S_2 \\ (f_{3,1} + f_{3,2} + f_{3,3}) + f_{3,e} &= S_3 \end{aligned} \tag{2}$$

En los mezcladores que preceden a las unidades de tratamiento

$$\begin{aligned} (f_{1,1} + f_{2,1} + f_{3,1}) + (t_{1,1} + t_{2,1} + t_{3,1}) &= t_1 \\ (f_{1,2} + f_{2,2} + f_{3,2}) + (t_{1,2} + t_{2,2} + t_{3,2}) &= t_2 \\ (f_{1,3} + f_{2,3} + f_{3,3}) + (t_{1,3} + t_{2,3} + t_{3,3}) &= t_3 \end{aligned} \tag{3}$$

En los divisores posteriores a las unidades de tratamiento

$$\begin{aligned} (t_{1,1} + t_{1,2} + t_{1,3}) + t_{1,e} &= t_1 \\ (t_{2,1} + t_{2,2} + t_{2,3}) + t_{2,e} &= t_2 \\ (t_{3,1} + t_{3,2} + t_{3,3}) + t_{3,e} &= t_3 \end{aligned} \tag{4}$$

En el mezclador final de la red

$$(f_{1,e} + f_{2,e} + f_{3,e}) + (t_{1,e} + t_{2,e} + t_{3,e}) = F_e \tag{5}$$

Balances de contaminantes

En los mezcladores que preceden a las unidades de tratamiento

$$\begin{aligned} 10^{-3}(f_{1,1}C_{1,A} + f_{2,1}C_{2,A} + f_{3,1}C_{3,A}) + w_{A,1,1} + w_{A,2,1} + w_{A,3,1} &= m_{A,1} \\ 10^{-3}(f_{1,1}C_{1,B} + f_{2,1}C_{2,B} + f_{3,1}C_{3,B}) + w_{B,1,1} + w_{B,2,1} + w_{B,3,1} &= m_{B,1} \\ 10^{-3}(f_{1,1}C_{1,C} + f_{2,1}C_{2,C} + f_{3,1}C_{3,C}) + w_{C,1,1} + w_{C,2,1} + w_{C,3,1} &= m_{C,1} \end{aligned} \tag{6}$$

$$\begin{aligned} 10^{-3}(f_{1,2}C_{1,A} + f_{2,2}C_{2,A} + f_{3,2}C_{3,A}) + w_{A,1,2} + w_{A,2,2} + w_{A,3,2} &= m_{A,2} \\ 10^{-3}(f_{1,2}C_{1,B} + f_{2,2}C_{2,B} + f_{3,2}C_{3,B}) + w_{B,1,2} + w_{B,2,2} + w_{B,3,2} &= m_{B,2} \\ 10^{-3}(f_{1,2}C_{1,C} + f_{2,2}C_{2,C} + f_{3,2}C_{3,C}) + w_{C,1,2} + w_{C,2,2} + w_{C,3,2} &= m_{C,2} \end{aligned} \tag{7}$$

$$\begin{aligned} 10^{-3}(f_{1,3}C_{1,A} + f_{2,3}C_{2,A} + f_{3,3}C_{3,A}) + w_{A,1,3} + w_{A,2,3} + w_{A,3,3} &= m_{A,3} \\ 10^{-3}(f_{1,3}C_{1,B} + f_{2,3}C_{2,B} + f_{3,3}C_{3,B}) + w_{B,1,3} + w_{B,2,3} + w_{B,3,3} &= m_{B,3} \\ 10^{-3}(f_{1,3}C_{1,C} + f_{2,3}C_{2,C} + f_{3,3}C_{3C}) + w_{C,1,3} + w_{C,2,3} + w_{C,3,3} &= m_{C,3} \end{aligned} \tag{8}$$

En los divisores posteriores a las unidades de tratamiento

$$\begin{aligned} w_{A,1,1} + w_{A,1,2} + w_{A,1,3} + w_{A,1,e} &= \bar{m}_{A,1} \\ w_{B,1,1} + w_{B,1,2} + w_{B,1,3} + w_{B,1,e} &= \bar{m}_{B,1} \\ w_{C,1,1} + w_{C,1,2} + w_{C,1,3} + w_{C,1,e} &= \bar{m}_{C,1} \end{aligned} \tag{9}$$

$$\begin{aligned} w_{A,2,1} + w_{A,2,2} + w_{A,2,3} + w_{A,2,e} &= \bar{m}_{A,2} \\ w_{B,2,1} + w_{B,2,2} + w_{B,2,3} + w_{B,2,e} &= \bar{m}_{B,2} \\ w_{C,2,1} + w_{C,2,2} + w_{C,2,3} + w_{C,2,e} &= \bar{m}_{C,2} \end{aligned} \tag{10}$$

$$\begin{aligned} w_{A,3,1} + w_{A,3,2} + w_{A,3,3} + w_{A,3,e} &= \bar{m}_{A,3} \\ w_{B,3,1} + w_{B,3,2} + w_{B,3,3} + w_{B,3,e} &= \bar{m}_{B,3} \\ w_{C,3,1} + w_{C,3,2} + w_{C,3,3} + w_{C,3,e} &= \bar{m}_{C,3} \end{aligned} \tag{11}$$

En el mezclador final de la red

$$
\begin{aligned}
&10^{-3}\left(f_{1,e}\,C_{1,A}+f_{2,e}\,C_{2,A}+f_{3,e}\,C_{3,A}\right)\\
&\qquad +w_{A,1,e}+w_{A,2,e}+w_{A,3,e}=10^{-3}F_e c_{A,e}\\
&10^{-3}\left(f_{1,e}\,C_{1,B}+f_{2,e}\,C_{2,B}+f_{3,e}\,C_{3,B}\right)\\
&\qquad +w_{B,1,e}+w_{B,2,e}+w_{B,3,e}=10^{-3}F_e c_{B,e}\\
&10^{-3}\left(f_{1,e}\,C_{1,C}+f_{2,e}\,C_{2,C}+f_{3,e}\,C_{3,C}\right)\\
&\qquad +w_{C,1,e}+w_{C,2,e}+w_{C,3,e}=10^{-3}F_e c_{C,e}
\end{aligned}
\tag{12}
$$

Remoción de contaminantes en las unidades de tratamiento

$$
\begin{aligned}
\bar{m}_{A,1}&=(1-R_{A,1})\,m_{A,1}\\
\bar{m}_{B,1}&=(1-R_{B,1})\,m_{B,1}\\
\bar{m}_{C,1}&=(1-R_{C,1})\,m_{C,1}
\end{aligned}
\tag{13}
$$

$$
\begin{aligned}
\bar{m}_{A,2}&=(1-R_{A,2})\,m_{A,2}\\
\bar{m}_{B,2}&=(1-R_{B,2})\,m_{B,2}\\
\bar{m}_{C,2}&=(1-R_{C,2})\,m_{C,2}
\end{aligned}
\tag{14}
$$

$$
\begin{aligned}
\bar{m}_{A,3}&=(1-R_{A,3})\,m_{A,3}\\
\bar{m}_{B,3}&=(1-R_{B,3})\,m_{B,3}\\
\bar{m}_{C,3}&=(1-R_{C,3})\,m_{C,3}
\end{aligned}
\tag{15}
$$

Relaciones de las fracciones de división para los flujos másicos de contaminantes

$$
\begin{aligned}
w_{A,1,1}&=\alpha_{1,1}\bar{m}_{A,1}\\
w_{A,1,2}&=\alpha_{1,2}\,\bar{m}_{A,1}\\
w_{A,1,3}&=\alpha_{1,3}\,\bar{m}_{A,1}\\
w_{B,1,1}&=\alpha_{1,1}\,\bar{m}_{B,1}\\
w_{B,1,2}&=\alpha_{1,2}\,\bar{m}_{B,1}\\
w_{B,1,3}&=\alpha_{1,3}\,\bar{m}_{B,1}\\
w_{C,1,1}&=\alpha_{1,1}\,\bar{m}_{C,1}\\
w_{C,1,2}&=\alpha_{1,2}\,\bar{m}_{C,1}\\
w_{C,1,3}&=\alpha_{1,3}\,\bar{m}_{C,1}
\end{aligned}
\tag{16}
$$

$$
\begin{aligned}
w_{A,1,e}&=\alpha_{1,e}\,\bar{m}_{A,1}\\
w_{B,1,e}&=\alpha_{1,e}\,\bar{m}_{B,1}\\
w_{C,1,e}&=\alpha_{1,e}\,\bar{m}_{C,1}
\end{aligned}
\tag{17}
$$

$$
\begin{aligned}
w_{A,2,1}&=\alpha_{2,1}\,\bar{m}_{A,2}\\
w_{A,2,2}&=\alpha_{2,2}\,\bar{m}_{A,2}\\
w_{A,2,3}&=\alpha_{2,3}\,\bar{m}_{A,2}\\
w_{B,2,1}&=\alpha_{2,1}\,\bar{m}_{B,2}\\
w_{B,2,2}&=\alpha_{2,2}\,\bar{m}_{B,2}\\
w_{B,2,3}&=\alpha_{2,3}\,\bar{m}_{B,2}\\
w_{C,2,1}&=\alpha_{2,1}\,\bar{m}_{C,2}\\
w_{C,2,2}&=\alpha_{2,2}\,\bar{m}_{C,2}\\
w_{C,2,3}&=\alpha_{2,3}\,\bar{m}_{C,2}
\end{aligned}
\tag{18}
$$

$$
\begin{aligned}
w_{A,2,e}&=\alpha_{2,e}\,\bar{m}_{A,2}\\
w_{B,2,e}&=\alpha_{2,e}\,\bar{m}_{B,2}\\
w_{C,2,e}&=\alpha_{2,e}\,\bar{m}_{C,2}
\end{aligned}
\tag{19}
$$

$$
\begin{aligned}
w_{A,3,1}&=\alpha_{3,1}\,\bar{m}_{A,3}\\
w_{A,3,2}&=\alpha_{3,2}\,\bar{m}_{A,3}\\
w_{A,3,3}&=\alpha_{3,3}\,\bar{m}_{A,3}\\
w_{B,3,1}&=\alpha_{3,1}\,\bar{m}_{B,3}\\
w_{B,3,2}&=\alpha_{3,2}\,\bar{m}_{B,3}\\
w_{B,3,3}&=\alpha_{3,3}\,\bar{m}_{B,3}\\
w_{C,3,1}&=\alpha_{3,1}\,\bar{m}_{C,3}\\
w_{C,3,2}&=\alpha_{3,2}\,\bar{m}_{C,3}\\
w_{C,3,3}&=\alpha_{3,3}\,\bar{m}_{C,3}
\end{aligned}
\tag{20}
$$

$$
\begin{aligned}
w_{A,3,e}&=\alpha_{1,e}\,\bar{m}_{A,3}\\
w_{B,3,e}&=\alpha_{1,e}\,\bar{m}_{B,3}\\
w_{C,3,e}&=\alpha_{1,e}\,\bar{m}_{C,3}
\end{aligned}
\tag{21}
$$

Relaciones de las fracciones de división para los flujos de efluente

$$
\begin{aligned}
t_{1,1}&=\alpha_{3,1}\,t_1\\
t_{1,2}&=\alpha_{3,2}\,t_1\\
t_{1,3}&=\alpha_{3,3}\,t_1
\end{aligned}
\tag{22}
$$

$$
t_{1,e}=\alpha_{1,e}\,t_1 \tag{23}
$$

$$
\begin{aligned}
t_{2,1}&=\alpha_{2,1}\,t_2\\
t_{2,2}&=\alpha_{2,2}\,t_2\\
t_{2,3}&=\alpha_{2,3}\,t_2
\end{aligned}
\tag{24}
$$

$$
t_{2,e}=\alpha_{2,e}\,t_2 \tag{25}
$$

$$
\begin{aligned}
t_{3,1}&=\alpha_{3,1}\,t_3\\
t_{3,2}&=\alpha_{3,2}\,t_3\\
t_{3,3}&=\alpha_{3,3}\,t_3
\end{aligned}
\tag{26}
$$

$$
t_{3,e}=\alpha_{3,e}\,t_3 \tag{27}
$$

$$
\begin{aligned}
\alpha_{1,1}+\alpha_{1,2}+\alpha_{1,3}+\alpha_{1,e}&=1\\
\alpha_{2,1}+\alpha_{2,2}+\alpha_{2,3}+\alpha_{2,e}&=1\\
\alpha_{3,1}+\alpha_{3,2}+\alpha_{3,3}+\alpha_{3,e}&=1
\end{aligned}
\tag{28}
$$

D. Casos de estudio

En la Tabla 3 se presentan las características de 11 casos de estudio de la literatura que son utilizados como problemas de referencia ("bechmark problems") para resolver diferentes instancias del modelo de PNL mediante el resolvedor BARON. Como se mostró anteriormente, la no convexidad del modelo de PNL utilizado está directamente relacionada a la división de corrientes efluentes, por lo que para los once problemas se obtienen instancias no convexas del modelo a resolver.

Tabla 3. Datos de los casos de estudio

Problema	Referencia	UTs	Cont. *j*	Corrientes efluentes
1	Zamora y col. [14]-Ej. 1	1	3	5
2	Hernández-Suárez y col. [8]-Ej. 3	1	5	7
3	Kuo y Smith [12]-Ej. 1	2	1	3
4	Galán y Grossman [1]-Ej. 1	2	2	2
5	Hernández-Suárez y col. [7]-Ej. 3	2	5	7
6	Kuo y Smith [12]-Ej. 2	3	3	3
7	Castro y col. [15]-Ej. 6	3	3	3
8	Castro y col. [15]-Ej. 8	3	6	5
9	Teles y col. [16]-Ej. 14	5	2	3
10	Hernández-Suárez [17]-Ej. 4.2[a]	5	6	12
11	Teles y col. [16]-Ej. 116	6	2	2

[a]Problema original de Galán y Grossmann [1].

E. BARON y ambiente experimental

El software de BARON ("Branch-And-Reduce Optimization Navigator") es un sistema de optimización global determinista que tiene implementado un algoritmo de

ramificación y acotamiento espacial. La característica principal del algoritmo es que el espacio Euclidiano donde se define el problema se divide sucesivamente en regiones cada vez más pequeñas. En cada iteración del algoritmo se resuelven un problema relajado convexo y el problema no convexo original sobre determinadas sub-regiones del conjunto factible, de modo que se puede asignar una cota inferior y superior al valor óptimo de la función objetivo en cada sub-región o nodo del un árbol de búsqueda. Cuando ambas cotas se igualan, entonces se ha determinado un óptimo global en relación con la sub-región o nodo en que se esté resolviendo. Cada sub-problema puede resolverse repetidamente hasta que: *i*) las técnicas de reducción de rango implementadas no cambien las cotas de las variables, o bien *ii*) el número de veces que se puede resolver un sub-problema en el mismo nodo alcanza un límite pre-establecido [18].

Para problemas de PNL no convexos, no siempre es posible alcanzar convergencia a una solución óptima global. De modo que se deben establecer criterios que aseguren que el algoritmo termine en algún momento. Dos de los posibles mecanismos de paro son: *i*) fijar un límite máximo de tiempo de ejecución del algoritmo y, *ii*) establecer una tolerancia menos estricta de abertura entre la mejor solución posible (cota inferior) y la mejor solución encontrada (cota superior).

En este trabajo se busca determinar soluciones óptimas globales para los once casos de estudio abordados, por lo que las tolerancias de aberturas absoluta y relativa se fijaron en los valores mínimos que reconoce BARON, que son $1x10^{-12}$ y $1x10^{-9}$ %, respectivamente. El tiempo máximo de ejecución se estableció en 10,800 s.

IV. Resultados y su discusión

El modelo de PNL para la solución de los once casos de estudio de la Tabla 3 se implementó en el ambiente de GAMS/BARON 21.4 en una computadora con procesador core i5 a 2.30 GHz y 8 GB de memoria RAM.

La Tabla 4 muestra los resultados más relevantes obtenidos de los experimentos computacionales realizados. Se observa que los primeros tres casos, que son los de menor tamaño, se resuelven desde la primera iteración a optimalidad global, y el tiempo de CPU para converger a la solución no supera los 0.2 s. Para los problemas 4 y 5, BARON alcanza convergencia después de apenas 5 y 15 iteraciones, respectivamente, con un tiempo de CPU por debajo de los 2 s. Una característica en común que presentan estos cinco casos de estudio, es que tienen hasta 2 unidades de tratamiento, hasta 5 contaminantes y hasta 7 corrientes efluentes. Sólo de estos cinco problemas el que toma más tiempo en resolver es el quinto, que es de hecho, el de mayor tamaño comparado con los primeros 4 problemas.

Los problemas 6 y 7 tienen el mismo número de corrientes efluentes (3), de contaminantes (3) y de unidades de tratamiento (3). Si se tomara como premisa el hecho de que la convergencia de BARON depende únicamente del tamaño del problema, sería posible anticipar que la solución del modelo de PNL asociado a cada uno de estos problemas tomaría tiempos de CPU semejantes. Sin embargo, el tiempo de CPU difiere en tres órdenes de magnitud para estos dos casos. Mientras se obtiene una solución para el problema 7 en 1 min, aproximadamente, el software devuelve una solución después de casi 3 h para el problema 6. Estos dos casos son una prueba clara de que la capacidad de convergencia a optimalidad global depende, además del tamaño del problema, de las características de los datos de éstos.

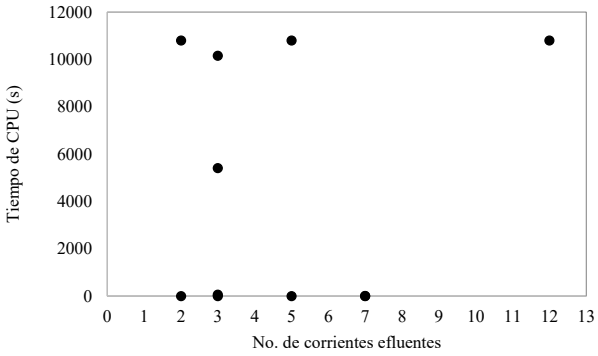
La solución de las instancias del modelo no convexo de PNL para los problemas 8 a 11, que involucran de 3 a 6 unidades de tratamiento, entre 2 y 6 contaminantes, y de 2 a 12 corrientes de efluentes, implica tiempos de CPU por arriba de 1.5 h. Nótese que para los problemas 8, 10 y 11, el tiempo de CPU alcanzó el tiempo límite establecido en 10,800 s (3 h) y el número de nodos abiertos está por arriba de 1,800, de modo que para estos casos no se puede garantizar que la solución obtenida sea óptima global.

La Fig. 2 muestra las relaciones entre el tamaño del problema y el tiempo de CPU que toma BARON para poder resolverlo. Como se puede observar, el parámetro con el que se muestra una relación más directa es con el número de unidades de tratamiento que involucra el problema. Aunque, como dejaron ver los resultados de los problemas 6 y 7, existen asociados directamente con los datos del problema que impactan de manera importante sobre la capacidad de convergencia del software a una solución óptima global.

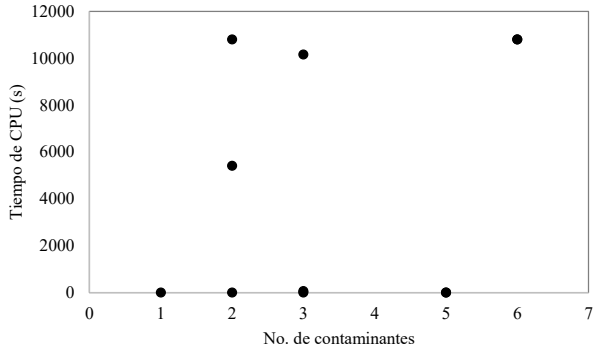
Tabla 4. Resultados obtenidos y comparación con la literatura.

Problema	Referencia	No. de iteraciones	Nodos abiertos	abertura abs.	abertura rel. (%)	Tiempo de CPU (seg)	CAT obtenido en este trabajo	Mejor solución de la literatura
1	Zamora y col. [14]-Ej. 1	1	0	$1X10^{-12}$	$1 X10^{-9}$	0.11	107012.143	107012.143
2	Hernández-Suárez y col. [8]-Ej. 3	1	0	$1.62X10^{-7}$	$1 X10^{-9}$	0.17	161.879	161.879
3	Kuo y Smith [12]-Ej. 1	1	0	$9.95X10^{-8}$	$1 X10^{-9}$	0.09	99.495	99.495
4	Galán y Grossman [1]-Ej. 1	5	0	$8.98 X10^{-8}$	$1 X10^{-9}$	0.33	89.836	89.836
5	Hernández-Suárez y col. [7]-Ej. 3	15	0	$2.38 X10^{-7}$	$1 X10^{-9}$	1.53	238.127	238.127
6	Kuo y Smith [12]-Ej. 2	146423	0	$8.07 X10^{-8}$	$1 X10^{-9}$	10160.33	80.779	80.779
7	Castro y col. [15]-Ej. 6	773	0	$1.73 X10^{-7}$	$1 X10^{-9}$	60.39	173.478	173.478
8	Castro y col. [15]-Ej. 8	28928	5334	46	0.725	10800	109.401	109.401
9	Teles y col. [16]-Ej. 14	20899	0	$5.13 X10^{-7}$	$1 X10^{-9}$	5412.34	513.001	513.001
10	Hernández-Suárez [17]-Ej. 4.2[a]	5518	2093	98.7	1.27	10800	176.192	176.192
11	Teles y col. [16]-Ej. 116	4148	1894	184	0.157	10800	1358.663	1358.663

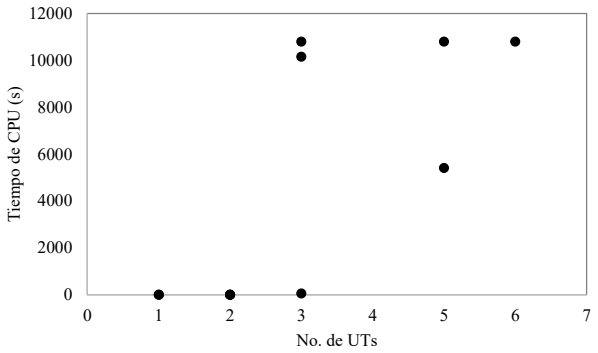
[a]Problema original de Galán y Grossmann [1].



a)



b)



c)

Fig. 2 Tiempo de CPU (s) en función de: a) Número de corrientes efluentes, b) Número de contaminantes, y c) Número de unidades de tratamiento.

V. Conclusiones

El uso del software de optimización global BARON en la solución de modelos no convexos de PNL para la síntesis de sistemas distribuidos de tratamiento de efluentes, puede resultar de gran utilidad cuando se trata de problemas de tamaño pequeño, ya que es posible obtener soluciones óptimas globales en tiempos de cómputo breves. Sin embargo, a medida que el problema aumenta en tamaño puede resultar poco práctico emplear este recurso, ya que, como reflejaron los resultados de los experimentos, el costo en tiempo de CPU puede ser alto y aún así puede obtenerse una solución que no garantiza optimalidad global. Adicional al tamaño de los problemas (número de corrientes, contaminantes y unidades de tratamiento), lo datos de cada problema le pueden atribuir un cierto grado de dificultad a la instancia del modelo de PNL que se le asocie.

Referencias

[1] B. Galan and I.E.Grossmann, "Optimal design of distributed wastewater treatment networks". Ind. Eng. Chem. Res., vol.37, pp. 4036-4048, 1998.

[2] B. Galan and I.E.Grossmann, "Optimization strategies for the design and synthesis of distributed wastewater treatment networks". Comp. Chem. Eng. Supp., pp. S161-S164, 1999.

[3] G. Statyukha, O. Kvitka, I. Dzhygyrey, J. Jeżowski, "A simple sequential approach for designing industrial wastewater treatment networks". J. Cle. Pro., vol. 16, pp. 215-224, 2008.

[4] G. Tchobanoglous, F. Burton, H. Stensel. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, 4a Ed., McGraw-Hill, 2003, pp. 1035–1211.

[5] N. Takama, T. Kuriyama, K. Shiroko, T. Umeda, "Optimal water allocation in a petroleum refinery". Comp. Chem. Eng. vol. 4, pp. 251-258, 1980.

[6] B. Galán, I. E. Grossmann, "Optimization strategies for the design and synthesis of distributed wastewater treatment networks". Comp. Chem. Eng. Supp. vol. 23, pp. S161-S164, 1999.

[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. vol. 43, pp. 2175-2191, 2004.

[8] R. Hernández-Suárez, J.M. Zamora-Mata, F. Murrieta-Guevara, R. Lugo-Leyte, "Análisis y reconfiguración óptima de líneas de efluentes a una unidad de tratamiento multicontaminante". RMIQ vol. 7, pp. 151-162, 2008.

[9] M. N. Koleva, E. M. Polykarpoub, S. Liua, C. A. Styanb, L. G. Papageorgiou, "Optimal design of water treatment processes". Desalination and Water Treatment vol. 57:56, pp. 26954-26975, 2016.

[10] J. Kronqvist, D. E. Bernal, A. Lundell, I. E. Grossmann, "A review and comparison of solvers for convex MINLP". Optimization and Engineering, 2018.

[11] N. Sahinidis, BARON user manual v. 2019.3.22, 2019.

[12] W.-C. J. Kuo, R. Smith, "Effluent treatment system design". Chem. Eng. Sci., vol. 52, pp. 4273-4290, 1997.

[13] R. Gallegos-Delgado, "Optimización con Multi-Arranque Estocástico para la Síntesis de Sistemas de Tratamiento Distribuido de Efluentes Industriales". Tesis de maestría en Ingeniería de Procesos. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, 2017.

[14] J.M. Zamora-Mata, R. Hernández-Suárez, J. Castellanos-Fernández, "Modelo de programación lineal para asistir en el diseño de sistemas distribuidos de tratamiento de efluentes". RMIQ vol. 3, pp. 121-134, 2004.

[15] P.M. Castro, H.A. Matos, A.Q. Novais, "An effiicient heuristic procedure for the optimal design of wastewater treatment systems". Res. Con. Rec. vol. 50, pp. 158-185, 2007.

[16] J.P. Teles, P.M. Castro, H.A. Matos, "Global optimization of water networks using multiparametric disaggregation". Comp. Chem. Eng. vol. 40, 132-147, 2012.

[17] R. Hernández-Suárez, "Optimización y síntesis de redes de agua asociadas a plantas de proceso", Tesis de doctorado en ciencias en Ingeniería química. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, 2004

[18] L. Liberti, N. Maculan. Global Optimization: From Theroy to Implementation, Springer, 2006, pp. 211-258.

Pruebas y caracterización de un colector tipo Fresnel para la fundición de plástico

Paola J. Ávila-Montejano, José Daniel Vega-Munguía, Rogelio Gudiño-Valdez
Ingeniería en Energía,
Universidad de la Ciénega del Estado de Michoacán de Ocampo
Avenida Universidad No3000, Lomas de la Universidad, Sahuayo, Michoacán, C.P. 59103, México
e-mail: jazztazz96@gmail.com, daniel_vegato@hotmail.com,

José Núñez-González
Licenciatura en Ciencia de Materiales Sustentables
Escuela Nacional de Estudios Superiores, Unidad Morelia – UNAM.
Antigua Carretera a Pátzcuaro No. 8701, Col. Ex-Hacienda de San José de La Huerta C. P. 58190 Morelia, Michoacán, México
e-mail: joseng@enesmorelia.unam.mx

***Resumen*— El presente trabajo considera la caracterización de un concentrador solar tipo Fresnel lineal. Se pretende aprovechar la energía solar concentrada para llevar a cabo el proceso de fusión de un plástico. La motivación es realizar un proceso de reciclado de polietileno de baja densidad. Se realizo un diseño por computadora en SolidWorks para después construir el colector. Se evaluarán las condiciones de funcionamiento más adecuadas del equipo lineal Fresnel, tomando en cuenta las temperaturas y el tiempo que tarde el equipo en elevar el material a su punto de fusión.**

Keywords—energia; solar; concentrador; fundicion.

I. Introducción

En la actualidad en México se generan cada día 102 mil 895 toneladas de residuos urbanos, de los cuales solo el 84% es recolectado. Cifras oficiales revelan que al día se producen 1.2 kilogramos de basura por persona [1]. Problemática que ha afectado significativamente el medio ambiente a nivel mundial. En este sentido, se han realizado investigaciones que permitan remediar el desecho de los polímeros utilizando fuentes alternas de energía, ya sea para dar una segunda aplicación o generar un segundo producto.

El polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés) es un material ampliamente usado tanto en la industria y como para usos domésticos. A pesar de los beneficios que ofrece, este material se ha convertido en un foco de contaminación para el medio ambiente, debido a mala forma en que desecha ya que termina como basura en las calles, en los ríos o mares, llegando a deteriorar gravemente los ecosistemas debido a que su tiempo de degradación es muy alto.

Una forma común para el reciclaje de polietileno es a través del proceso de extrusión, el cual consiste en obligar al material fundido a pasar a través de una boquilla o matriz que tiene la forma adecuada, para obtener una tira de material reciclado, dicho proceso se lleva a cabo en máquinas denominadas extrusoras. El calor para conseguir la fusión del plástico puede proceder de diversas fuentes, comúnmente es aportado desde el exterior, por ejemplo, por medio de resistencias eléctricas, o por la combustión de un gas [2].

La energía solar es el recurso de energía renovable más abundante, ampliamente distribuido y limpio. Dado que la intensidad de la insolación está solo en el rango de 0.5 - 1.0 kW / m^2, se requieren concentradores solares para alcanzar temperaturas apropiadas para aplicaciones de temperatura media y alta [3].

Para reducir el consumo de energía fósil en el proceso de reciclado, se optó por alternativa más amigable con el ambiente proponiendo el uso de un concentrador solar tipo Fresnel lineal acoplado a un dispositivo extrusor para sustituir la fuente de energía eléctrica por una fuente de energía renovable para cubrir los requerimientos energéticos del proceso [4].

Los sistemas de concentración solar con reflectores lineales de Fresnel ofrecen la capacidad de generar electricidad a partir de energía solar [5]. Estos sistemas son actualmente una de las plantas de energía solar de concentración más prometedoras [6]. Bachelier y Jäger [7], presentan los resultados de un análisis termohidráulico de un circuito con un colector solar lineal de Fresnel que utiliza sales fundidas o metales líquidos como fluido de transferencia de calor, para generación de electricidad.

Bellos et al. [8] Investigó algunas alternativas para mejorar el rendimiento óptico de un reflector lineal de Fresnel con

orientación Norte-Sur. Más específicamente, los métodos examinados tienen como objetivo reducir las pérdidas ópticas terminales que son cruciales para las plantas eléctricas de mediana escala, en particular durante el período de invierno. El análisis se realiza con un modelo óptico desarrollado en SolidWorks Flow Simulation.

El potencial energético de un sistema de concentración lineal de Fresnel solar es capaz de aprovecharse para generar para procesos como la desalinización de agua dura, la generación de energía eléctrica y el secado de vegetales [9].

En la Sección 2, mostraremos el prototipo realizado. En la Sección 3 se muestran los principales resultados. Finalmente, algunas conclusiones son presentadas en la Sección 4.

II. Metodología

La base de este proyecto es el uso de un concentrador tipo Fresnel lineal que aprovechar la energía solar. La figura 1 muestra el dispositivo realizado en la computadora. El concentrador consta de una base cuadrada de 2 m de largo por 1 m de ancho. Se colocaron 24 espejos de 1 m de largo por 0.05 m de ancho. Sobre la parte central se coloca el concentrador, el cual consiste en un tubo de cobre de 0.0125 m de diámetro colocado a una altura de 1 m sobre la base.

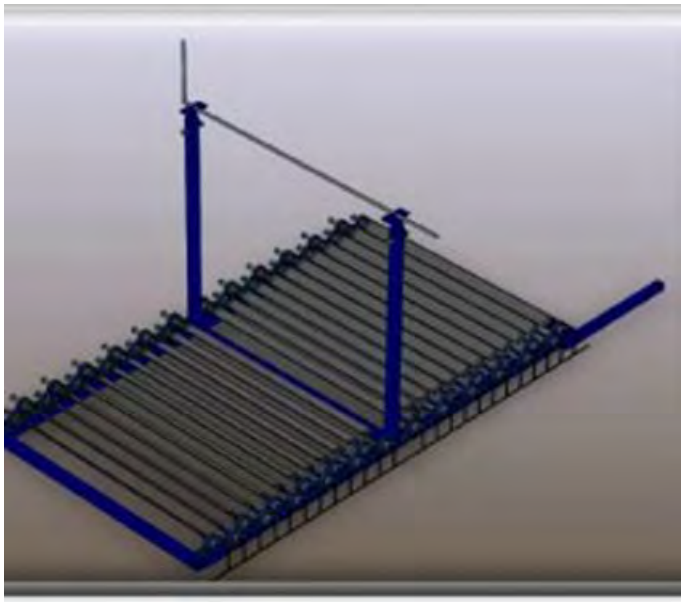


Fig 1. Diseño asistido por computadora en Solidworks del colector solar

Se utilizó el diseño CAD para la construcción virtual del prototipo. El dispositivo real construido se puede ver en la figura 2.

Fig 2. Colector Fresnel lineal construido en el taller

Para la versión final de este dispositivo se buscó resolver, algunas problemáticas que se detectaron en las primeras etapas de la fabricación. Por ejemplo, se incluyó un pistón hidráulico para generar la inclinación necesaria, y logar mejor concentración de la radiación, la inclinación necesaria de este dispositivo fue de 21°. Para esto también fue necesario incluir una base con ruedas que permitiera generar un giro más rápido del equipo y de esta forma rastrear el sol durante el transcurso del día (ver figura 3).

Fig 3. Prueba de funcionamiento del colector solar

La orientación de los espejos es un factor crítico para lograr la concentración solar buscada. Cada espejo se acomodó con la ayuda de un apuntador laser para observar la reflexión del rayo en el absorbedor. La tabla 1 muestra los ángulos medidos de la orientación de los espejos.

Tabla 1.

Ángulos de los espejos en el Colector lineal Fresnel	
Lado Izquierdo	Lado derecho
64.8°	66.3°
66.1°	68.8°
67°	69°
69°	70°
70°	72.6°
71°	74.7°
73.8°	76.3°
75.9°	78.2°
78.3°	79.9°
80.1°	80.5°
82.9°	84.2°
89.1°	86.2°

Como se logra apreciar cada espejo tiene un ángulo de inclinación distinto a pesar de que la parte izquierda y derecha del dispositivo cuentan con las mismas dimensiones, esto con la intención de lograr la máxima concentración en el absorbedor, además de evitar las sombras entre los espejos.

III. Resultados y discusión

Para la caracterizar la operación del dispositivo se realizó una prueba de ebullición de agua. En el tubo absorbedor se colocó una porción de agua y con la radiación concentrada se determinó el tiempo de su evaporación. Con el uso de un termómetro laser (pirómetro) se midió la temperatura inicial y final en el tubo absorbedor como se puede ver en la figura 4.

Fig 4. Medición de la temperatura en el colector

Las condiciones de operación del dispositivo varían con la intensidad de radiación del día que se realizó la prueba. Al momento tres pruebas fueron llevadas a cabo en días consecutivos, todas estas dentro del horario de medio día ya que es la hora que se presenta mayor radiación solar. Por la región en la que se han realizado las pruebas y basándonos en la central meteorológica de la zona, se conoce que su radiación promedio dentro de las horas de medio día son de 756kw/h . La Tabla 2 muestra los resultados de la prueba de ebullición de agua con un arranque en frio.

Tabla 2.

Resultados de las pruebas térmicas					
	T_i	T_f	V_i	V_f	t
T_1	25.9	408	250ml	50ml	5 min
T_2	25.9	104.8	250ml	150ml	33 min
T_3	25.4	330.6			

Con base a los resultados obtenidos de las pruebas se puede considerar que el dispositivo alcanza los rangos de temperatura adecuados para el tipo de concentrador. Otro punto que resaltar de las pruebas es el tiempo en el cual se alcanzan temperaturas suficientes para la ebullición del agua. Las condiciones obtenidas nos pueden indicar que el concentrador alcanza las condiciones necesarias para extrapolar el resultado al proceso de fundición de plásticos.

En la tabla 3 se muestran algunas propiedades físicas del polietileno de baja densidad [10], [11].

Tabla 3.

Propiedades del LDPE en estado sólido	
Conductividad térmica, k_s	0.335 W / (m K)
Densidad, ρ_s	915 kg / m^3
Calor específico, cp_s	2772 J / (kg K)
Propiedades del LDPE en estado fundido	
Conductividad térmica, k_m	0.182 W / (m K)
Densidad, ρ_m	810 kg / m^3
Calor específico, cp_m	2604 J / (kg K)
Propiedades de cambio de fase del LDPE	
Punto de fusión, T_m	110 ◦C
Calor de fusión, λ	1.3×10^5 J / kg

El punto de fusión del LDPE es alrededor de los 110 ◦C, y se requiere una cantidad de calor de 1.3×10^5 J / kg. El dispositivo fabricado puede proveer el calor necesario para dicho proceso.

IV. Conclusiones y Tabajo futuro

El dispositivo realizado que es un concentrador lineal tipo Fresnel alcanza las condiciones para el proceso de fusión de plásticos como el polietileno de baja densidad. Es necesario sistematizar la prueba de adquisidor de datos de la temperatura del absorbedor, así como un sistema mecánico de acomodo de espejos o de seguimiento solar. Se continuará trabajando para crear sobre la base del absorbedor un cilindro extrusor, que permita que el calor que proporciona el concentrador se pueda utilizar para el proceso de reciclado.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero de UNAMDGAPA-PAPIIT bajo el proyecto No. IA104718.

REFERENCIAS

[1] Periodico la Jornada. "Se generan en México 103 mil toneladas de basura cada día". Recuperado de https://www.jornada.com.mx/ultimas/2018/12/17/se-generan-en-mexico-103-mil-toneladas-de-basura-cada-dia-4657.html

[2] M. Beltrán Rico, A. Marcilla Gomis. Tecnología de polímeros, Procesado y propiedades. Editorial publicaciones universidad de Alicante (2012).

[3] P.K. Sen, K. Ashutosh, K. Bhuwanesh, Z. Engineer, S. Hegde, P.V. Sen, P. Davies. "Linear Fresnel Mirror Solar Concentrator with Tracking". Procedia Engineering. Vol. 56, pp. 613-618, 2013.

[4] J. Núñez, A. Beltrán. Diseño y simulación de un extrusor de polietileno acoplado a un concentrador solar. Memorias del XXIV congreso internacional anual de la SOMIM. 2018. ISSN 2448-5551.

[5] M. Ghodbane, B. Boumeddane, Z. Said, E. Bellos. "A numerical simulation of a linear Fresnel solar reflector directed to produce steam for the power plant" Journal of Cleaner Production, vol. 231, pp. 494-508, 2019

[6] C. Marugán-Cruz, D. Serrano, J. Gómez-Hernández, S. Sánchez-Delgado. "Solar multiple optimization of a DSG linear Fresnel power plant". Energy Conversion and Management. Vol 184, pp. 571-580, 2019

[7] C. Bachelier, W. Jäger, Thermal and hydraulic evaluation of a linear Fresnel solar collector loop operated with molten salt and liquid metal, Applied Energy, vol. 248, pp. 207-216, 2019.

[8] E. Bellos, C. Tzivanidis, M.A. Moghimi, "Reducing the optical end losses of a linear Fresnel reflector using novel techniques". Solar Energy, vol. 186, pp. 247-256, 2019.

[9] P. Dellicompagni, J. Franco, "Potential uses of a prototype linear Fresnel concentration system". Renewable Energy, vol. 136, pp. 1044-1054, 201

[10] V. Goodship. Introduction to Plastics Recycling, 2nd Edition. Editiorial Smithers Rapra Technology Limited, 2007.

[11] G. Karapetsas., & J. Tsamopoulos. Steady extrusion of viscoelastic materials from an annular die. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, vol. 154(2–3), pp. 136–152, 2008.

Optimización de un sistema de refrigeración solar por compresión

A. Parra Caro, M. G. Rojas Torres, M. Estrada Jaramillo
Ingeniería en Energía
Universidad de la Ciénega del Estado de Michoacán de Ocampo
Sahuayo, México
adolfoparracaro8@gmail.com, mgrojas@ucienegam.edu.mx, mestrada@ucienegam.edu.mx

***Resumen*— La demanda energética debido al proceso de refrigeración va en aumento, por ello en la actualidad se ha buscado mejorar la eficiencia de los sistemas de refrigeración, considerando la integración de energías alternativas en el proceso. La reducción del consumo energético para la refrigeración juega un papel importante en la sociedad, ya que impacta directamente en el costo y en el ambiente. En este trabajo se presenta la evaluación de un sistema de refrigeración por compresión que utiliza energía solar para su funcionamiento considerado de baja tecnología, asimismo se compara con un equipo de refrigeración convencional, con una capacidad equivalente. La evaluación y comparación de los sistemas se realiza a través del análisis energético y exérgico, también se considera el costo de inversión y costo de operación. El Coeficiente de Operación (COP) del Sistema de Refrigeración Solar (SRS) es de 1.40 y su COPCarnot es de 14.923, en el Sistema de Refrigeración Convencional (SRC) su COP es de 112.60 y el COPCarnot del mismo es de 13.271, lo cual indica que el SRS tiene un buen desempeño comparado con el SRC.**

***Keywords*— Refrigeración, Solar, Eficiencia, Optimización.**

I. INTRODUCCIÓN

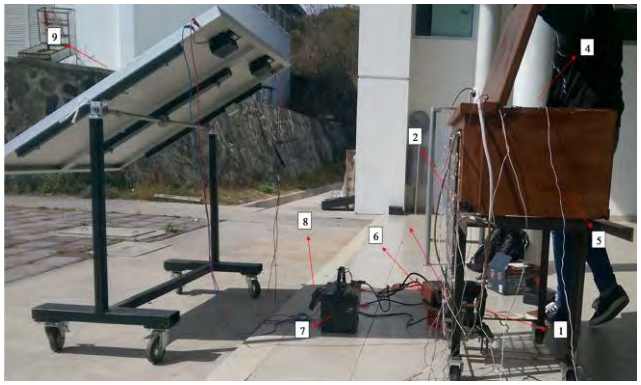
En el año 2015 se reporta que en México el 98.5% por ciento de los hogares obtiene la luz eléctrica del servicio público y que uno de los principales usos finales de esta energía es la refrigeración [1], con un consumo promedio de 575 watts por hora, considerando el uso de equipos de 13 ft3 y 14 ft3 para este consumo [2]. El uso adecuado de la energía no solo genera impactos positivos en la economía sino en el ambiente, ya que en México el 78.9 % de la producción proviene de fuentes fósiles [3]; por ello las energías renovables tienen un área de oportunidad en la refrigeración. De igual manera es importante establecer medidas que permitan optimizar el funcionamiento de los sistemas de refrigeración; debido a esto, es necesario la búsqueda de alternativas para la refrigeración, que sean más amigables con el ambiente. En este sentido, actualmente existen empresas que se dedican a la fabricación de prototipos de refrigeración solar, entre las que sobresalen la empresa española Edibon [4], que se dedica a la fabricación y montaje de maquetas de refrigeración solar con todos los componentes del ciclo de refrigeración, controlada por una caja de interfaz a través de una PC, es un sistema TCRC que permiten la demostración del ciclo de refrigeración por compresión este sistema es un equipo compacto de sobremesa que va montado en una estructura de aluminio anodizado y paneles en acero pintado, estos sistemas aún están en desarrollo, por lo que es necesario realizar una mayor investigación para mejorar la refrigeración implementando energías alternativas. En este trabajo se plantea una alternativa a los sistemas de refrigeración convencional con el objetivo de contribuir a la reducción del consumo de energía eléctrica, implementando energías renovables para reducir el consumo de las fuentes fósiles. En la propuesta, se evalúan dos sistemas de refrigeración por compresión, el primero es de baja tecnología ya que está montado de manera artesanal y tiene una capacidad de 5 pies cúbicos (SRS), teniendo un consumo promedio de energía eléctrica de hasta 273 kWh/año [2]. El siguiente sistema de refrigeración evaluado es de tipo convencional que tiene una capacidad de 4.89 pies cúbicos (SRC) y su consumo de energía anual es de 333 kWh/año.

II. METODOLOGÍA

A. Descripción del Sistema de refrigeración (SRS)

El SRS se muestra en la Fig. 1, se presentan los diferentes componentes que lo conforman y se identifica cada elemento.

Fig. 1. Identificación de los Principales Componentes del SRS: 1) Compresor, 2) Condensador, 3) Válvula de expansíon, 4) Evaporador, 5) Cámara de refrigeración, 6) Inversor de corriente, 7) Banco de baterías, 8) Controlador de cargas y 9) Paneles fotovoltaicos.



El funcionamiento del sistema se representa en la Fig. 2, donde la función del compresor, consiste en comprimir el refrigerante donde se ubica el punto 1, el cual llega al condensador donde se extrae el calor del refrigerante en el punto 2, posteriormente sale del condensador y llega a la válvula de expansión en el punto 3, ésta se encarga de expandir el refrigerante, el cual pasa a la entrada del evaporador que es

el punto 4 donde se lleva a cabo el intercambio de calor en la cámara de refrigeración, completando el ciclo de refrigeración.

Se evaluó la operación del SRS considerando los puntos que se presentan en la Fig. 2, en donde se hicieron mediciones de temperaturas. El tiempo de operación del SRS es de una hora en donde se accionó el compresor durante 15 minutos y 15 minutos en reposo. Las temperaturas medidas se utilizan para el cálculo de COPcarnot con la ecuación (3), el balance de exergía se calcula con la ecuación (5); con la ecuación (6), se calcula la exergía específica, el balance de energía se calcula con la ecuación (2), con la ecuación (4) se calculó el COP, y para el cálculo de eficiencia por segunda ley es con la ecuación (7).

B. *Descripción Sistema de Refrigeración Convencional (SRC)*

Para el SRC se llevó a cabo una evaluación similar a la realizada en el SRS, en la Fig. 3 se identifican los puntos que se utilizaron para la medición de variables de operación. El material utilizado es el siguiente: 4 Termopares de tipo J, 2 Medidores de temperatura, 1 medidor de humedad relativa y temperatura ambiente. Para este análisis, se evaluó el refrigerador de la marca comercial Whirlpool. El tiempo de operación de este sistema es accionado cada 14 minutos y 3 minutos de reposo.

Fig. 2. Esquema generalizado del SRS.

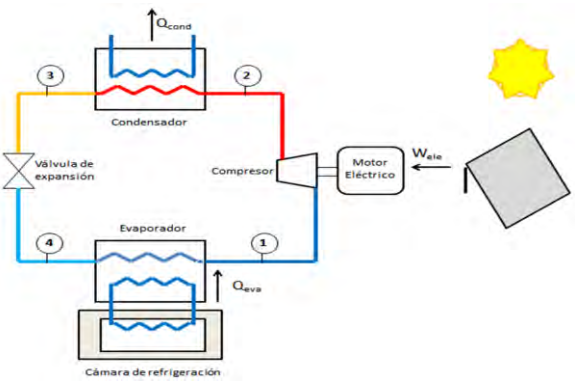
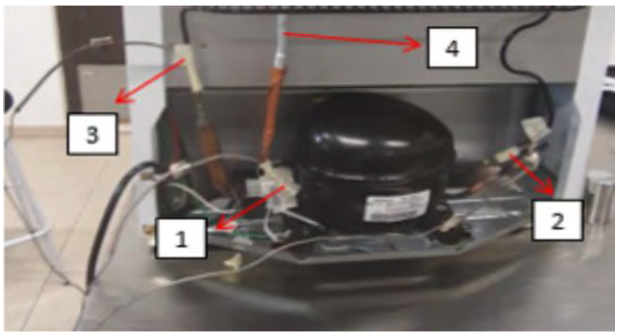


Fig. 3. Identificación de los puntos monitoreados.



C. *Análisis termodinámico*

Las ecuaciones que modelan a los sistemas de refrigeración (SRS Y SRC) se presentan a continuación a través de los balances de masa, energía y exergía [5]. Para el estado muerto se considera T0= -4.45°C y P0 = 84.11 kPa.

Balance de Masa: $\dot{m}_e$ representa el flujo másico de entrada en al compresor y $\dot{m}_s$ es la salida del compresor.

$$\sum \dot{m}_e = \sum \dot{m}_s \qquad (1)$$

Balance de Energía: Q_j representa el calor de los equipo como el condensador, evaporador de los SRS y SRC, $\dot{W}$ es la potencia de compresor.

$$dE_{vc}/dt = Q_j - \dot{W} + \sum \dot{m}_e[h+(V/2) + gz]_e - \sum \dot{m}_s[h+(V/2)+ gz]_s \qquad (2)$$

El COP de Carnot se define como: La $T_{caliente}$ es la temperatura del condensador y $T_{fría}$ es la temperatura de la cámara de refrigeración.

$$COP_{Carnot} = T_{caliente} / (T_{caliente} - T_{Fría}) \qquad (3)$$

El COP se define como: Q_{eva} es el calor del evaporador, y $w_{electrico}$ es el trabajo efectuado por el compresor.

$$COP = Q_{eva} / w_{electrico} \qquad (4)$$

Balance de Exergía: $\dot{E}x_d$ es la destrucción de exergía, T_0 es temperatura del estado muerto y T_j es la temperatura media del equipo evaluado evaluar.

$$\sum (1-T_0/T_j)\, Q_j - \dot{W} + \sum \dot{m}_e\, \psi_e - \sum \dot{m}_s\, \psi_s = \dot{E}x_d \qquad (5)$$

ψ es el flujo de exergía, se toman la h_0, s_0 y T_0 que corresponde al estado muerto.

$$\psi = (h - h_0) - T_0(s - s_0) \qquad (6)$$

η_x es la eficiencia de segunda ley, $\dot{E}x_{out}$ es la destrucción de exergía a la salida del equipo, $\dot{E}x_{in}$ es la destrucción de exergía a la entrada del equipo.

$$\eta_x = \dot{E}x_{out} / \dot{E}x_{in} \qquad (7)$$

III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En Tabla 1, se presenta las propiedades termodinámicas temperatura, presión, entalpia, entropía y flujo de exergía del SRS obtenidas a partir de la evaluación de la operación del sistema. En Tabla 2 se presenta las propiedades termodinámicas temperatura, presión, entalpia, entropía y flujo de exergía del SRC una vez realizada la evaluación de la operación del sistema.

Tabla1. Propiedades del SRS.

Estado	T [°C]	P [kPa]	h [kJ/kg]	s [kJ/kg-K]	ψ [kJ/kg]
1	22.45	615.7	262.8	0.9215	41
2	35.58	871.8	270.0	0.9215	48.17
3	38.55	871.8	273.3	0.932	48.61
4	1.95	615.7	273.3	0.9562	42.11

Tabla 2. Propiedades del SRC.

Estado	T[°C]	P[kPa]	h[kJ/kg]	s[kJ/kg-K]	ψ[kJ/kg]
1	36.35	920.3	269.6	0.9166	49.08
2	32.35	669	271.6	0.9447	45.41
3	40.65	669	279.9	0.9716	46.54
4	-0.75	920.3	50.94	0.1992	23.15

En Tabla 3 se muestran los flujos de energía de los dos sistemas de refrigeración (SRS y SRC). En la Tabla 4, se hace la comparación de los sistemas de refrigeración SRS y SRC, analizando la destrucción de exergía específica (e_{xd}). Como se puede notar, en el caso del evaporador del SRS el valor de e_{xd} es de 82.90% que es menor que el del SRC, ya que en este caso el evaporador tiene mejor desempeño en el equipo de SRS, ya que el porcentaje de destrucción de exergía es menor que el de SRC. Además, se identifica que en el caso del compresor el valor de e_{xd} de ambos sistemas tienen una diferencia del 2%, ya que los compresores son diferentes, de modo que el sistema de refrigeración solar destruye más energía que el convencional. De igual manera, se nota en el condensador del SRS que se destruye más exergía que el convencional, sin embargo, la diferencia es mínima. En la Tabla 5, se hace la comparación de los sistemas de refrigeración SRS y SRC analizando el COP, COP_{Carnot} en cada caso, así como también la eficiencia de exergía, la capacidad de cada sistema, el costo de inversión y costo de operación. En el primer caso el COP del SRS es de 1.40 en comparación con el SRC, es una gran diferencia, ya que los sistemas tienen diferencias en los componentes. En el caso del COP_{Carnot} para el SRS es de 14.923 y para el SRC es de 13.271, se puede notar que el COP_{Carnot} es más alto en el SRS que en el SRC esto debido a que el evaporador tiene un mejor desempeño. Por otro lado, en la eficiencia de exergía en el SRS tiene un valor de 0.149, siendo un valor muy pequeño, el cual puede ser debido al aislamiento de la cámara de refrigeración, en comparación con el SRC que tiene un valor de eficiencia de 13.35. Finalmente, la operación del SRC tiene un costo de $34.22 M.N., por el funcionamiento de una hora de trabajo del compresor y para el caso del SRS se tendría un ahorro de $ 54.34 M.N., durante una hora de funcionamiento del compresor. Adicionalmente, en la Fig.4 se presentan los perfiles de temperaturas de la cámara de refrigeración tanto del SRS y como del SRC. Se observa un comportamiento diferente mismo para ambos casos, ya que para el SRC cuando deja de trabajar el compresor hay un pequeño incremento de temperatura, sin embargo, para el SRS tiende a alcanzar la temperatura ambiente, debido al poco aislamiento.

Tabla 3. Flujo de Energía

No	Equipo	e [kJ/kg]	
		SRS	SRC
1	Evaporador	10.43	218.7
2	Compresor	7.168	1.942
3	Condensador	3.265	8.323
4	Válvula Estrangulación	0	0

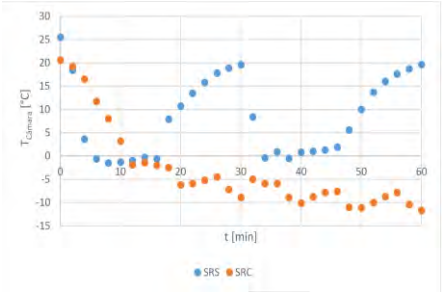
Tabla 4. Destrucción de exergía de los SRS y SRC.

No	Equipo	e_{xd} [kJ/kg]		e_{xd} [%]	
		SRS	SRC	SRS	SRC
1	Evaporador	1.399	42.63	82.90	84.97
2	Compresor	0.2885	7.539	17.10	15.03
3	Condensador	0.00003858	0.0008221	0.0023	0.0016

Tabla 5. Comparación SRS y SRC

Variable	SRS	SRC
COP	1.40	112.60
COP_{carnot}	14.923	13.271
ηx	0.149	13.350
Volumen (ft^3)	5	4.8981
Costo Inv. ($ M.N.)	6,464.67	4,580.00
Costo Op. ($ M.N.)	54.34	34.223

Fig. 4. - Perfiles de temperaturas de la cámara de los SRS y SRC.



IV. Conclusión

En el SRS no se cuenta con un aislamiento adecuado, el cual permita mantener la temperatura de la cámara de refrigeración, indicando que no se aprovecha el frio obtenido. El condensador del SRS puede operar con un mejor desempeño a través de una optimización del área de transferencia de calor de este. El SRC tiene mejor desempeño, sin embargo, el SRS tiene la posibilidad de mejorar su desempeño y puede ser más provechoso que el SRC, por el simple hecho de usar una fuente de energía renovable y ser una tecnología en desarrollo y amigable con el ambiente tiene un potencial de desarrollo importante para su aplicación.

Referencias

[1] G. Cruz y M. A. Durán, "El consumo de energía eléctrica en los hogares de México por nivel de ingresos", Tiempo Económico, Vol. X, No. 31, 2015, pp 43-56.

[2] F.G. Arroyo-Cabañas, J.E. Aguillón-Martínez, J.J. Ambríz-García, G. Canizal "Electric energy saving potential by substitution of domestic refrigerators in Mexico", Energy Policy., 37, p. 4737–4742, 2009.

[3] SENER, "Infraestructura actual del Sistema Eléctrico Nacional", Programa de desarrollo del Sistema eléctrico Nacional 2018-2032, 2018.

[4] Maldonado-Ubeda Harenia del carmen, T.-M. M. J., Edwin-Antonio Reyes Aguilera, Luis Lorenzo Fuentes Peralta. (2015). "Evaluación de un prototipo didáctico de refrigeración solar".

[5] K. Wark Y D. Richard, "Termodinámica", McGraw-Hill, 2001.

Simulación del balance de energía y ensayos de biodegradabilidad de vinazas de agave en un reactor anaerobio de flujo ascendente

A. Bocanegra-Martínez[a], 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
[a] andreaboma@outlook.com, * rmayay@umich.mx

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

***Resumen*— En esta investigación se llevó a cabo la simulación computacional del proceso de digestión anaerobia de vinazas de agave, con el fin de evaluar la viabilidad de la generación de energía renovable a partir de la codigestión de este residuo. Tomando como base los resultados obtenidos mediante el desarrollo de la etapa experimental se establecieron los parámetros de desempeño del proceso y se determinaron los valores de comparación entre los resultados experimentales y los resultados computacionales.**

Adicionalmente, se realizó la simulación del proceso de digestión anaerobia bajo condiciones similares a las establecidas en ensayos experimentales, mediante la implementación del modelo ADM-1. Finalmente, se implementó un modelo simplificado para la evaluación de la energía producida por una instalación a escala piloto, que realiza el tratamiento anaerobio del residuo bajo estudio. El modelo mostró que inicialmente existe un déficit energético para que el proceso ocurra, sin embargo, una vez la producción de biogás inicia el proceso se hace autosustentable y el sistema entrega una cantidad creciente de energía disponible.

Keywords*— *Digestión anaerobia, vinazas, ADM-1, Reactor anaerobio de flujo ascendente, potencial energético.

I. INTRODUCCIÓN

La digestión anaerobia, es un conjunto de procesos bioquímicos desarrollados en un ecosistema libre de oxígeno, mediante los cuales se logra la desintegración, transformación y estabilización de la materia orgánica biodegradable, a través de la acción conjunta de varios grupos de microorganismos. Como productos finales del desarrollo de este proceso, se obtienen una mezcla gaseosa conocida como biogás, la cual está compuesta principalmente por gases como metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2); además del lodo efluente digerido, el cual presenta gran cantidad de nutrientes propicios para la fertilización de terrenos cultivables [1]. El aumento en el costo de los combustibles convencionales, ha acentuado el interés en el desarrollo de nuevas fuentes de energía renovable. La utilización del metano contenido en el biogás, puede llegar a reemplazar gradualmente los combustibles fósiles, debido a la rentabilidad especifica que genera la producción de este biocombustible y la característica de carbono neutro que presenta [2,3]. Ya que la cantidad de metano generado y el porcentaje de reducción de la demanda química de oxigeno durante la digestión anaerobia depende de la eficiencia del proceso bioquímico, es necesario realizar la optimización operacional de las instalaciones destinadas al tratamiento de aguas residuales y residuos orgánicos biodegradables. Por tal razón, se desarrollaron modelos sencillos compuestos por un número limitado de ecuaciones y aplicabilidad específica [4, 5, 6, 7]. Como respuesta a la necesidad de un modelo genérico para la simulación de la digestión anaerobia, en el año 2002 se desarrolló el Modelo de Digestión Anaerobia (ADM-1, por sus siglas en inglés), por parte de la Asociación Internacional del Agua (IWA, por sus siglas en inglés). Este modelo fue desarrollado bajo la consideración de generar una base común para la producción de modelos subsecuentes y la capacidad de permitir la comparación de resultados entre diferentes estudios sobre sustratos similares [8, 3, 6]. Las principales aplicaciones del modelo ADM-1, son la simulación de procesos en estado transitorio y el modelamiento en las etapas de diseño, operación y optimización de plantas de tratamiento de diversos residuos orgánicos biodegradables. El objetivo central de esta investigación, es evaluar la producción y composición del biogás generado durante la digestión anaerobia de la vinaza de agave mezcalero, mediante la utilización de los ensayos de biodegradabilidad anaerobia, los cuales están basados en metodologías estandarizadas [9]. Simultáneamente, se implementó el modelo ADM-1, tomando como referencia las mediciones realizadas sobre el sustrato para los parámetros de control del proceso como pH, alcalinidad, contenido de ácidos grasos volátiles, demanda química de oxígeno total y soluble, entre otras. El modelo ADM-1, fue implementado en la plataforma de Matlab/Simba, en forma de diagramas de bloques para la representación de las ecuaciones que conforman el modelo. Inicialmente, se estableció la implementación del modelo con el fin de simular el proceso de digestión anaerobia bajo condiciones similares a las existentes, durante el desarrollo de la fase experimental. Con base en esta implementación, se compararon los resultados que generó el modelo y los resultados obtenidos de las mediciones

desarrolladas. Finalmente, se implementó un modelo simplificado para estimar el potencial energético de generación en una instalación a escala piloto, con base en los resultados obtenidos de la simulación de dicho modelo.

II. METODOLOGÍA

El montaje de los ensayos de biodegradabilidad anaerobia, se realizó en un reactor UASB de una capacidad de 20l, en el cual el sustrato se incuba en un ambiente anaerobio, mezclado con un volumen determinado de inóculo con una baja concentración de carbono inorgánico y soluciones químicas, que permiten el completo desarrollo de las poblaciones bacterianas. El ensayo se considera válido si se obtiene un porcentaje de degradación mayor al 60% y a un pH en el rango de 7+/-1 [2, 9]. El diseño experimental, contempló la realización de cinco mediciones periódicas de los parámetros de control del proceso sobre el reactor, desarrolladas sobre muestras tomadas en el momento de realizar el montaje y en tiempos con periodicidad establecida. Dado que la producción de metano y biogás son los parámetros clave para la determinación de la biodegradabilidad anaerobia, se incluyó dentro del plan experimental el seguimiento de la producción volumétrica diaria y acumulada de cada uno de estos gases, medidos mediante la técnica de desplazamiento volumétrico. Los ensayos de biodegradabilidad anaerobia del residuo bajo estudio, se realizaron en las instalaciones del laboratorio de tratamiento de aguas, perteneciente al laboratorio de ingeniería química de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Michoacán, México.

A. Análisis fisicoquímicos

Mediante el diseño del experimento, se adoptó por realizar la medición analítica de la DQO total, DQO soluble, pH, alcalinidad, volumen de biogás y gas metano generado, los cuales fueron determinados de acuerdo con las metodologías establecidas [10]. Estas mediciones se realizaron sobre las muestras obtenidas a partir del sustrato correspondiente al reactor. Las mediciones se establecieron con el fin de obtener curvas de tendencia de estos parámetros, las cuales pueden ser comparadas frente a las gráficas similares generadas mediante la implementación del modelo ADM-1.

B. Implementación del modelo ADM-1 en MATLAB/SIMBA

Para el desarrollo de la implementación del modelo ADM-1 en la plataforma mencionada, se representaron las ecuaciones que describen los procesos de conversión bioquímica así como para los procesos fisicoquímicos de equilibrio ácido-base y transferencia de masa entre las fases líquida y gaseosa mediante ecuaciones diferenciales ordinarias y ecuaciones diferenciales algebraicas, desarrolladas en forma de diagramas de bloques, utilizando la versatilidad de la plataforma Matlab/Simba. Los valores de los parámetros de entrada del modelo, fueron tomados de los valores presentados en el reporte técnico del modelo ADM-1 [8].

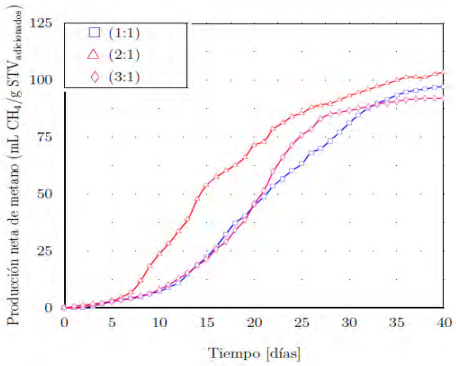
C. Validación del modelo a partir del caso base

Para realizar la validación del modelo, se utilizó otra implementación generada en la misma plataforma mediante la cual pudo establecerse la precisión numérica de la implementación desarrollada mediante un análisis de sensibilidad de datos. Se realizó la evaluación del comportamiento del modelo utilizando los valores reportados para el caso base de ADM-1 [8]. De acuerdo con los resultados de esta comparación, se observó la precisión y la convergencia relativa de los valores obtenidos; esto permitió asegurar la conveniencia de utilizar la implementación del modelo ADM-1, basada en diagramas de bloques con el fin de simular el proceso de biodegradabilidad anaerobia desarrollado en la etapa experimental de esta investigación. Posteriormente, para cumplir con el objetivo de implementar el modelo ADM-1, se establecieron los valores de las concentraciones iníciales de los metabolitos considerados por el modelo, con base en las mediciones de los parámetros fisicoquímicos, y la utilización de una metodología que describe el fraccionamiento de la DQO en sus componentes, los cuales corresponden a los valores de las variables de estado del modelo ADM-1.

III. ANÁLISIS DE RESULTADOS

A partir de las simulaciones desarrolladas, se generaron las figuras para los parámetros de pH, alcalinidad, demanda química de oxígeno soluble, producción de gas metano y la composición del biogás. Estas se compararon con las figuras obtenidas a partir de las mediciones experimentales. Así se comparan las curvas simuladas (1:1) y las curvas establecidas mediante la medición de gas metano generado durante el desarrollo experimental (2:1 y 3:1) (Fig. 1). Se observan diferencias entre los tres tipos de curvas, especialmente en la velocidad de generación del metano y la duración de la fase inicial de adaptación. Sin embargo, se distingue la relativa convergencia que presentan todas las curvas, específicamente en el valor del volumen máximo generado de metano.

Fig. 1. Producción neta de metano en términos de [mL CH_4/g STV].



Se presentan los resultados obtenidos con una periodicidad de diez días para la composición del biogás generado en términos de la fracción molar de metano, además del porcentaje de error estimado para la desviación de los resultados de la simulación computacional para la relación de sustrato inóculo utilizada en este estudio (Tabla 1).

Tabla 1. Métodos empleados en la determinación de los parámetros fisicoquímicos.

Tiempo (d)	% Fracción molar de metano (Experimental)	% Fracción molar de metano (Simulado)	% Error
10	0.576	0.655	-13.7
20	0.63	0.719	-13.4
30	0.615	0.724	-17.7
40	0.55	0.661	-20.2

En la tabla anterior, se muestra inicialmente pequeñas diferencias durante los primeros días de desarrollo del proceso, sin embargo, al final del periodo de medición muestra un ligero aumento de esta diferencia lo cual se evidencia en el aumento del porcentaje de error.

Debido a que el modelo computacional utilizado en este estudio para el desarrollo de la simulación numérica del proceso de codigestión anaerobia del sustrato mencionado, es un modelo que aunque ha sido avalado internacionalmente como una herramienta eficaz para el desarrollo de los estudios de diseño y automatización de las plantas de tratamiento anaerobio de residuos orgánicos biodegradables, muestra grandes limitantes en la labor de simular los complejos procesos que se suscitan en el sustrato durante la degradación anaerobia. Dentro de estos complejos subprocesos, cabe mencionar los procesos bioquímicos, como la degradación del sustrato (hidrólisis y fermentación) para la cual el modelo utiliza una cinética de primer orden y los procesos de acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis, en los cuales el modelo desarrolla la simulación computacional teniendo en cuenta las cinéticas más sencillas, como la cinética de Monod.

Estas simplificaciones se justifican durante el desarrollo de las iteraciones de cálculo computacional de las 24 variables que interactúan entre sí, a través de las 19 ecuaciones diferenciales que modelan los procesos bioquímicos y las 12 ecuaciones que establecen el comportamiento de los procesos fisicoquímicos; así mismo los balances químicos entre los iones disueltos que sirven de medio para realizar el intercambio de electrones durante el desarrollo del proceso. Por lo tanto, las ligeras discrepancias que se encuentran en el modelo, permiten evaluar su excelente desempeño del modelo desde el punto de vista de la complejidad que implica el análisis y la simulación de los procesos que conforman el tratamiento anaerobio. Con respecto de las ligeras diferencias numéricas que presentan los resultados en este y otros estudios similares.

Con base en lo anterior, se puede inferir que la notable efectividad del modelo puede ser optimizada mediante estudios más complejos de orden microbiológico y fisicoquímico, con el fin de establecer cinéticas bioquímicas y de reacción que puedan representar en mejor forma los procesos internos que conforman la degradación anaerobia. Algunos estudios recientes subrayan la necesidad de incorporar al modelo procesos que no han sido tenidos en cuenta en la versión actual del mismo, tales como la competencia entre los diferentes consorcios de microorganismos que desarrollan los procesos de degradación bioquímica, así como la incorporación de sub-modelos interdependientes que estimen el efecto de los contenidos enzimáticos liberados por los microorganismos y la interacción de estos con el sustrato.

A. Estimación del potencial de generación energético

Con el fin de realizar el planteamiento de un modelo que permita establecer el balance energético de una instalación a escala piloto para la generación de biogás a partir de la codigestión anaerobia de vinazas de agave mezcalero, se utilizan los valores reportados en la literatura para los consumos energéticos de los equipos auxiliares utilizados en instalaciones similares para el desarrollo del proceso [11].

Mediante el modelo de balance energético desarrollado se establecen las formas en las que se desarrolla la producción y consumo neto de la energía del sistema.

B. Planteamiento del modelo energético

La siguiente ecuación general, representa el cambio en función del tiempo de la energía neta que se genera en el sistema para la producción de biogás. En esta ecuación (1), el cambio de la energía neta es igual a la suma algebraica de términos que representan la producción y consumo de energía durante el desarrollo del proceso de digestión anaerobia.

$$\frac{dE_{neta}}{dt} = \left(\dot{E}_{elect}^{prod} - \dot{E}_{bomb}^{perd} - \dot{E}_{agit}^{perd}\right) + \left(\dot{E}_{term}^{prod} - \dot{E}_{cond}^{perd} - \dot{E}_{calen}^{perd} + \dot{E}_{calen-micr}^{prod}\right)[kWh/día] \quad (1)$$

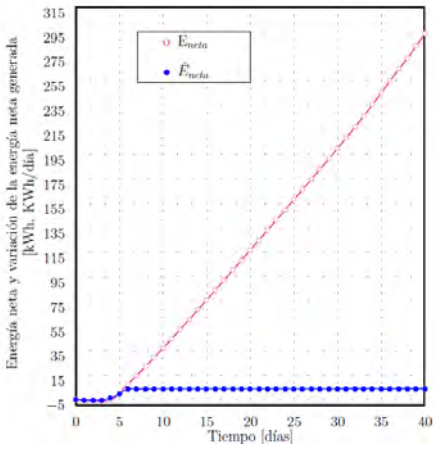
Donde E_{neta} es la producción neta de energía del reactor en términos de [kWh]; $\dot{E}_{elect}^{prod}$ es la producción de energía eléctrica mediante un sistema generador combinado de potencia y calor, (CHP, por sus siglas en inglés), a partir de la combustión del gas metano presente en el biogás generado; $\dot{E}_{bomb}^{perd}$ representa el requerimiento energético del sistema de bombeo del sustrato hacia el interior del reactor; $\dot{E}_{agit}^{perd}$ es la energía que consume el sistema de agitación del sustrato dentro del reactor $\dot{E}_{term}^{prod}$ es la energía térmica producida mediante el aprovechamiento del biogás generado. $\dot{E}_{cond}^{perd}$ es la pérdida energética debido a la transferencia de calor por conducción y convección desde el reactor hacia el ambiente circundante y $\dot{E}_{calen}^{perd}$ corresponde a la energía requerida para el calentamiento del sustrato durante el desarrollo del proceso de digestión anaerobia, mientras que $\dot{E}_{calen-micr}^{prod}$ representa la energía interna que se genera mediante el desarrollo de los procesos bioquímicos.

Como resultado de la implementación del modelo energético, se muestra la evolución de la variable que representa la energía neta generada y razón de cambio de la energía generada por el sistema de tratamiento a escala piloto (Fig. 2). A partir de estos resultados, se puede inferir la notable capacidad de generación de energía que presenta este sistema de tratamiento de residuos orgánicos biodegradables. En una instalación a escala piloto con el funcionamiento descrito anteriormente, el sistema genera aproximadamente 200 KWh/mes, que corresponde a la energía promedio de consumo mensual de una vivienda en el área urbana y aproximadamente cuatro viviendas en el sector rural.

Como se observa durante los primeros días del desarrollo del proceso el sistema presenta un balance energéticamente

negativo, sin embargo, a medida que se desarrolla el proceso de digestión anaerobia del sustrato y se inicia la producción del gas metano, se obtiene una generación neta de energía que supera ampliamente el requerimiento energético del sistema a escala piloto que fue modelado (Fig. 2).

Fig. 2. Curva obtenida mediante la simulación numérica para la energía neta y razón de cambio de la energía neta generada.



IV. CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos en este estudio mediante los ensayos de biodegradabilidad anaerobia, se puede deducir que es factible la producción de biogás con un alto contenido de metano a partir de la codigestión anaerobia de la vinaza de agave mezcalero. En este estudio, se encontró que la implementación del modelo ADM-1 utilizando los valores de los parámetros reportados en el caso base y las concentraciones de los metabolitos estimadas mediante las metodologías que relacionan las mediciones experimentales con el contenido de estos compuestos en el sustrato, presentó un ajuste cercano entre los datos experimentales y los datos obtenidos a través de la simulación. Sin embargo, se evidencian algunas restricciones que se generan sobre el modelo cuando se ha realizado una limitada caracterización del sustrato. Debido a la complejidad de las técnicas de medición necesarias para establecer la composición química del residuo, es importante el desarrollo e implementación de algunas metodologías, que intenten relacionar mediciones fisicoquímicas que se realizan rutinariamente en el análisis de aguas residuales como lo son las vinazas de agave, con los resultados obtenidos de la caracterización exhaustiva del sustrato. El aporte de esta investigación, se basa en la utilización de un modelo computacional avalado internacionalmente para realizar la simulación numérica del proceso de digestión anaerobia de la vinaza de agave mezcalero, de acuerdo con un protocolo estandarizado, además de incorporar un modelo energético que calcula la energía neta generada mediante la instalación de una planta a escala piloto, con lo cual se demuestra la factibilidad que presenta la tecnología de digestión anaerobia para la generación de energía renovable a partir de residuos orgánicos. Este estudio es una primera aproximación al desarrollo de una estrategia integral tanto para la simulación computacional de los procesos biotecnológicos, como para la estimación de los parámetros óptimos del tratamiento de residuos orgánicos biodegradables, como la fermentación alcohólica y la digestión anaerobia.

RECONOCIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero del Proyecto 20.20 del CIC-UMSNH. ABM agradece la beca para estudios de posgrado y GJG, MCCP, AJCM y RMY agradecen a SNI-CONACYT, México, por las Becas para Investigadores.

REFERENCIAS

[1] Khanal, “Anaerobic biotechnology for bioenergy production-principles and applications.”, Iowa, USA:Blackwell Publishing., 2008.

[2] ASTM, “Standard Test Method for Determining the Anaerobic Biodegradation Potential of Organic Chemicals.”, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA., 1992.

[3] Batstone D., High rate anaerobic treatment of complex wastewater. Tesis de doctorado, Universidad de Queensland, Brisbane, 2000.

[4] Thamsiriroj, T. y Murphy, J., “Modelling monodigestion of grass silage in a 2-stage CSTR anaerobic digester using ADM1.” Bioresource Technology 102, pp. 948–959, 2011.

[5] Andrews, J.; Graef, S., “Dynamic modeling and simulation of the anaerobic digestion process.”, Anaerobic Biological Treatment Processes. Advances in Chemistry Series-Amer. Chemical Soc., Washington 105, pp. 126-162, 1971.

[6] Blumensaat, F. Keller, J., “Modelling of two stage anaerobic digestion using the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1).”, Water Research 39, pp. 171–183, 2005.

[7] Hill, D. “A comprehensive dynamic model for animal waste methanogenesis.”, Trans. ASAE 25, pp. 1374–1380, 1982.

[8] Batstone, D., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S., Pavlostathis, S., Rozzi, A., Sanders, W., Siegrist, H. y Vavilin, V. “Anaerobic Digestion Model-1,(ADM1). IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes.”, IWA: Publishing London, 2002.

[9] ISO, “Water quality-evaluation of the ultimate anaerobic biodegradability of organic compounds in digested sludge.”, Method by measurement of the biogas production. Seattle: International Organization for Standardization, 1995.

[10] APHA, “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.”, 21th ed. Washington:, DC. American Public Health Association, 2005.

[11] Lubken, M., Wichern, M., Schlattmann, M., Gronauer, A. & Horn, H., “Modelling the energy balance of an anaerobic digester fed with cattle manure and renewable energy crops.”, Water Research 41, pp. 4085–4096, 2007.

Verificación analítica del modelo térmico de un concentrador parabólico compuesto para aire

I.A. Chávez-Bermudez
Departamento de Ingeniería Sustentable
Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.
CIMAV 110, Ejido Arroyo Seco, Durango, Dgo., México
irving.chavez@cimav.edu.mx

N. Ortega-Avila
Cátedras CONACYT
Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.
CIMAV 110, Ejido Arroyo Seco, Durango, Dgo., México
naghelli.ortega@cimav.edu.mx

E. Venegas-Reyes
Instituto Mexicano de Tecnología del Agua
Paseo Cuauhnáhuac 8532, Progreso, Jiutepec Mor., México
eduardo_venegas@tlaloc.imta.mx

***Resumen*— En este trabajo se verificaron los resultados obtenidos a partir del modelo matemático de R. Tchinda [1], para determinar el comportamiento térmico de un concentrador parabólico compuesto (CPC) para calentamiento de aire. El concentrador analizado consiste de un absorbedor plano, un canal de sección rectangular para el flujo del aire (con aislamiento térmico en la parte posterior y los costados), una cubierta plana de vidrio en la apertura del concentrador, y dos reflectores parabólicos.**

Para desarrollar dicho modelo, el autor estableció los balances de energía en estado estacionario en la cubierta, el absorbedor y el fluido, y usó correlaciones empíricas para calcular los coeficientes de transferencia de calor por convección y las propiedades físicas del aire. Para el análisis óptico se basó en el modelo de Hsieh [2] para un CPC de receptor tubular y con envoltura evacuada de vidrio. Los resultados que obtuvo fueron las temperaturas de placa, de cubierta y de salida del aire, la eficiencia térmica y el coeficiente de pérdidas totales de calor.

A partir de nuestro análisis se encontraron y corrigieron errores de formulación en el cálculo del calor ganado en el absorbedor, el área de apertura, en varios coeficientes convectivos de transferencia de calor y en el calor específico del aire.

Entre los principales hallazgos, se determinó que el error entre el modelo original y el corregido es significativo; para el caso de flujo laminar, se tiene una sobreestimación de la temperatura de salida del aire superior al 30% y de la eficiencia térmica al 43%; en flujo turbulento esta sobreestimación estuvo entre 3 – 6% y 4 – 5%, respectivamente. Por otro lado, no fue posible reproducir los resultados de la curva de eficiencia instantánea para cuatro niveles de irradiancia y de comparación con resultados experimentales, debido a las omisiones en la información del artículo.

Keywords*— *Coeficiente de transferencia de calor, CPC, Receptor plano, Eficiencia instantánea, Energía solar.

I. Introducción

Desde la segunda guerra mundial los calentadores solares de aire han sido usados ampliamente en aplicaciones que requieren temperaturas bajas y medias [3]. Estos calentadores pueden ir desde tecnologías muy sencillas como colectores de placa plana hasta concentradores solares con geometrías avanzadas.

El uso de concentradores parabólicos compuestos (CPC) para el calentamiento de aire es una idea que ha sido propuesta por distintos autores, entre ellos Tchinda [1], Pramuang [4], Wang et al. [5], Zheng et al. [6], etc.

Una problemática que tienen los CPC es que, al igual que los colectores de placa plana, tienen pérdidas convectivas importantes debido a la cavidad que se forma entre el receptor y la cubierta [7]. Se ha reportado que los CPC que trabajan a temperaturas de 100°C o más y que utilizan una superficie selectiva en el absorbedor, la convección natural es el fenómeno que domina en las pérdidas [8]. Esto es a causa de que la diferencia de temperaturas entre el absorbedor, que está a una temperatura mayor que la de la cubierta (o alrededores en caso de que no tenga cubierta), provoca el aumento de las fuerzas de flotación, causando transferencia de calor con el aire confinado de la cavidad [8].

Al respecto, se han desarrollado un gran número de estudios, enfocándose en el estudio del rendimiento térmico de los CPC. Una de las formas en mejorar el rendimiento térmico de un colector solar, es la disminución del coeficiente de pérdidas globales, mediante la reducción de las pérdidas convectivas.

Tchinda y Ngos [9] llevaron a cabo un estudio para diseñar un CPC con absorbedor plano para calentamiento de aire, en donde utilizaron dos cubiertas para reducir las pérdidas convectivas, con la cubierta extra encima del absorbedor. Además, desarrollaron el modelo matemático del CPC,

incluyendo las modificaciones al coeficiente de pérdidas globales de calor (U_L).

Posteriormente, en 2008, Tchinda [1] desarrolló un modelo matemático del comportamiento térmico de un CPC de absorbedor plano y con una sola cubierta. Este trabajo es el único que se encontró en la literatura para cuantificar la transferencia de calor dentro del concentrador mediante un procedimiento de resolución iterativo de los balances de energía en los componentes del concentrador y el fluido. Sin embargo, tiene algunas deficiencias en la formulación matemática que influyen sobre todo en la estimación de la transferencia de calor por convección.

En este trabajo se buscó corregir y mejorar el modelo de un CPC de absorbedor plano para obtener resultados más confiables que permitan predecir su comportamiento térmico y con ello, diseñar mejor estos equipos.

II. Descripción de modelo matemático de Tchinda

El modelo matemático de Tchinda [1] analiza el comportamiento térmico de un concentrador parabólico compuesto de receptor plano bidimensional, mostrado en la Fig. 1, mediante la resolución de los balances de energía en estado transitorio en la cubierta, el absorbedor plano y el fluido. Dichos balances de energía los simplifica al estado estacionario al considerar que la capacitancia térmica de los componentes es pequeña, despreciando los términos temporales.

En los balances de la cubierta y del absorbedor plano hay un término de ganancia óptica de calor, relacionado con las propiedades ópticas del componente, los cuales resuelve a través del modelo de Hsieh [2] para un CPC de receptor tubular y con envoltura evacuada de vidrio, mostrado en la Fig. 2.

A partir de estos balances de energía, obtuvo la ecuación de variación de temperatura en términos de la ganancia de calor útil y el coeficiente global de pérdidas calor [1]:

$$C_{pf}\,\dot{m}\frac{dT_f}{dx}=l_p[S-U_L(T_f-T_a)]F' \qquad (1)$$

Donde C_{pf} es el calor específico del aire, $\dot{m}$ es el flujo másico, T_f es la temperatura del aire que circula por el ducto, l_p es el ancho de la placa absorbedora, S es la energía solar absorbida, U_L es el coeficiente global de pérdidas de calor, T_a es la temperatura ambiente y F' es el factor de eficiencia del concentrador solar. Estos términos dependen de las temperaturas del absorbedor plano y de la cubierta, a través de los coeficientes de transferencia de calor por convección y radiación. El trabajo presenta las ecuaciones que usaron para calcular las propiedades físicas del aire y las ecuaciones con que se evaluaron los coeficientes de transferencia de calor, con los cuales se calculó finalmente el factor de eficiencia y el coeficiente total de pérdidas de calor.

En la siguiente sección se presentan las ecuaciones que fueron modificadas para mejorar la formulación del modelo.

III. Formulación matemática desarrollada

La nueva formulación matemática parte de las ecuaciones de balance de energía establecidas por Tchinda [1], con los siguientes parámetros modificados: (1) la radiación solar

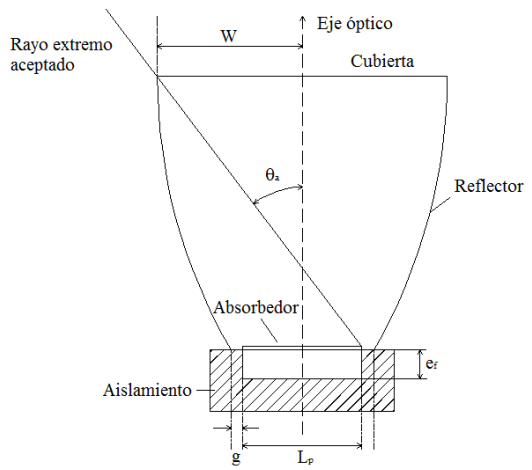


Fig. 1. Sección transversal del concentrador parabólico compuesto de placa plana analizado (adaptado de Tchinda [1])

transmitida a través de la cubierta y absorbida en el absorbedor plano, y los coeficientes de transferencia de calor por convección (2) de la cubierta de vidrio hacia el ambiente, (3) entre la placa absorbedora y la cubierta, y (4) entre el fluido y las paredes del absorbedor. A continuación, se explica cada nuevo parámetro.

A. *Radiación solar transmitida a través de la cubierta y absorbida en el absorbedor plano*

Para calcular la radiación solar transmitida a través de la cubierta y absorbida en el absorbedor plano, $q_p(t)$, se modificó la formulación de Tchinda con la siguiente ecuación:

$$q_p(t)=I(t)\bar{\tau}_c\rho_m^{\langle n\rangle}\bar{\alpha}_p P\left[1+\bar{\rho}_p\bar{\rho}_c\bar{\rho}_m^{2n}A_p/A_c\right]A_c/A_p \qquad (2)$$

Siendo $q_p(t)$ el calor transferido en la placa absorbedora, I(t) la irradiancia solar, $\bar{\tau}_c$ la transmitancia de la cubierta, ρ_m la reflectancia del reflector, n el número promedio de reflexiones en el concentrador, P el factor de pérdidas por el espacio entre reflector y el absorbedor (se calcula como $1 - g/l_p$), $\bar{\alpha}_p$ la absortancia de la placa absorbedora, $\bar{\rho}_p$ la reflectancia de la misma, $\bar{\rho}_c$ la reflectancia de la cubierta, A_p el área de la placa absorbedora, y A_c el área de apertura.

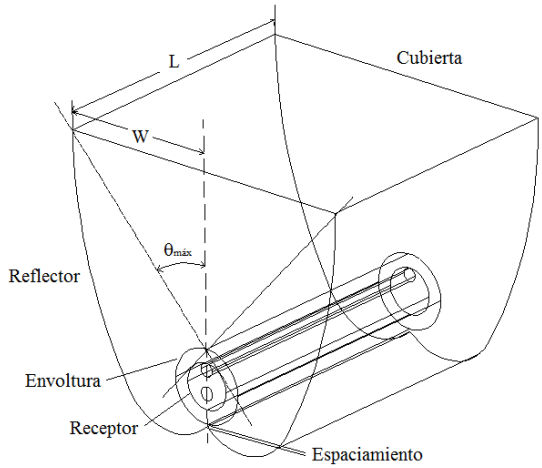


Fig. 2. Sección transversal de un concentrador parabólico compuesto de absorbedor tubular (adaptado de Hsieh [2])

El primer término contabiliza la energía transmitida por la cubierta, reflejada por el reflector y absorbida finalmente por la pared del absorbedor, mientras que el segundo término registra la energía transmitida por la cubierta, reflejada por el reflector, reflejada por la placa absorbedora, nuevamente por la cubierta y por el reflector y que en último lugar es absorbida por el absorbedor.

Esta fórmula se corrigió para evitar que el segundo término fuera tratado como si el absorbedor tuviera una envoltura de vidrio, que fue lo que Tchinda consideró erróneamente, al basarse en el concentrador de Hsieh de la figura 2.

Adicionalmente, el cálculo del área de apertura se corrigió a $A_c=2WL$. Donde W es el ancho de la cubierta y L es su longitud.

B. Coeficiente de transferencia de calor por convección de la cubierta de vidrio hacia el ambiente

Este coeficiente se modificó por la ecuación de McAdams [10]:

$$h_{c/a}=5.62+3.91V \tag{3}$$

Donde V es la velocidad del viento. Esta ecuación aplica para una placa plana de cobre vertical de $0.15m^2$ para el caso de una superficie lisa con velocidad del viento menor a 4.87m/s. Originalmente Tchinda usa la ecuación presentada por Duffie y Beckman [11], a la que se le corrigieron los coeficientes después de verificarla en la fuente original.

C. Coeficiente de transferencia de calor por convección entre la placa absorbedora y la cubierta

Este coeficiente se corrigió debido a que la ecuación que usa Tchinda es para un receptor cilíndrico con envolvente, linealizada para hacerla más sencilla. Considerando que la placa absorbedora es plana y usando la ecuación original de McAdams [10], la nueva formulación es:

$$h_{p/c}=1.5319\left(\Delta T/l_p\right)^{0.25} \tag{4}$$

Donde ΔT es la diferencia de temperatura entre la placa absorbedora y la cubierta.

D. Coeficiente de transferencia de calor por convección del fluido

El coeficiente convectivo del fluido se calcula a partir de la definición del número de Nusselt:

$$U_f=Nu_f\lambda_f/D_H \tag{5}$$

Siendo Nu_f el número de Nusselt, λ_f la conductividad térmica del aire y D_H el diámetro hidráulico, igual a $2e_f$, donde e_f es el espesor del ducto. Este coeficiente fue modelado de acuerdo al régimen de flujo, conforme a la consideración de Tchinda de flujo completamente desarrollado a la entrada del colector. Teniéndose dos correlaciones para el Nusselt:

Para flujo laminar, con Re<2100, en la formulación corregida se utiliza la correlación de Mercer [12] para flujo entre dos placas, con transferencia de calor en una placa y otra aislada:

$$Nu_{lam}=2.43+ 0.16(Re\ Pr\ e_f/2x)^{1.2}/[1+0.24(Pr)^{0.87}(Re\ e_f/2x)^{0.7}] \tag{6}$$

Esta ecuación se tomó de la fuente original que, aunque Tchinda la cita, no coincide en coeficientes, exponentes y variables con la que presenta en su artículo. Siendo x la coordenada a lo largo de la longitud de placa absorbedora, Re es el número de Reynolds, y Pr el número de Prandtl.

En el caso de flujo turbulento, Tchinda presenta la correlación obtenida por Kays y Crawford, obtenida de Duffie y Beckman [4], la cual aplica para el flujo entre dos placas planas, con un lado calentado y el otro aislado, en flujo turbulento completamente desarrollado. Esta fue sustituida por la correlación para tubos circulares con perfiles de velocidad y temperatura completamente desarrollados, flujo constante de calor, y para Prandtl en el rango 0.6-6.0 [13].

$$Nu_{tur}=0.021Pr^{0.5}Re^{0.8} \tag{7}$$

Finalmente, se corrigió la longitud característica en la ecuación para calcular el número de Reynolds:

$$Re=2\dot{m}e_f/(l_p e_f \mu_f) \tag{8}$$

Donde μ_f es la viscosidad dinámica del aire.

E. Propiedades del aire

Respecto a las propiedades del aire, se hace referencia a Ong [14]. Este autor desarrolló correlaciones lineales para determinar el calor específico, densidad, número de Prandtl, viscosidad dinámica y conductividad térmica. Sin embargo, se detectó que en la ecuación para calcular el calor específico C_p tiene un error dimensional, por lo cual se modificó por:

$$C_p=1005.7+0.066(T-27) \tag{9}$$

Siendo T la temperatura del aire.

IV. Solución numérica

El procedimiento matemático fue el mismo que utilizó originalmente el autor para resolver su modelo. Este es un método iterativo, donde se suponen inicialmente las temperaturas de los componentes y del fluido, se calculan los coeficientes de transferencia de calor y con estos nuevamente las temperaturas, se comparan y si alguno no cumple con el criterio de convergencia se itera nuevamente, hasta que todos los valores convergen.

Debido a que no se pudo tener acceso a los datos meteorológicos que cita el artículo de Tchinda, se decidió aplicar los datos del primer día del año de la ciudad de Durango, Dgo., obtenidos de un año típico meteorológico, a partir del TMY de TRNSYS (Transient System Simulation Tool). Los parámetros físicos y ópticos del concentrador parabólico compuesto usados para los cálculos fueron los mismos que reporta Tchinda.

V. Resultados

Los resultados son aproximados a los que obtuvo Tchinda, debido a que los datos climáticos utilizados son distintos y a la falta de algunos datos que usó el autor para obtener las gráficas que presenta.

El primer resultado de su trabajo analiza el efecto del flujo másico de aire sobre la temperatura local en la dirección del fluido, sin embargo, no proporciona el valor de irradiancia con

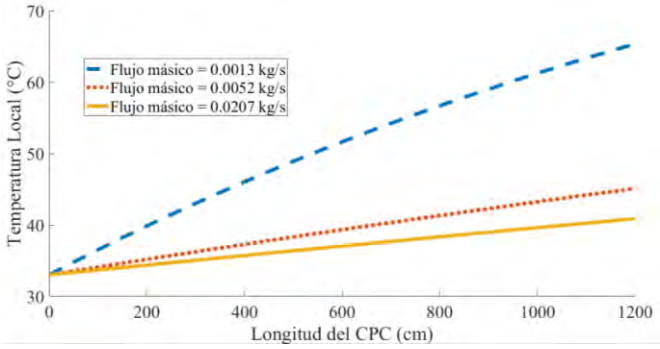


Fig. 3. Efecto del flujo másico de aire en la temperatura local en la dirección del flujo, utilizando el modelo original de Tchinda; L=1.2m, T_{fe}=33°C, v=3m/s, I=951W/m^2.

la que realizó la simulación, así que para reproducirla se supuso un valor de 951W/m^2. En la Fig. 3 se presenta la gráfica que emula los resultados con el modelo original de Tchinda, y la Fig. 4 los mismos resultados, pero calculados con la nueva formulación.

En la tabla 1 se presentan la comparación entre los principales resultados de temperatura de salida del aire, para los tres flujos másicos que analiza Tchinda. Se observa que la diferencia en la temperatura de salida del aire va de -5.78% hasta 31.28%, es decir entre -2.8°C y 16.4°C; la diferencia en el número de Nusselt también es importante, ya que a flujo másico bajo lo sobreestima por más del 60% y a flujo másico turbulento lo subestima por alrededor de 10%; finalmente, el parámetro que se subestima en los tres casos, por un valor superior a 40%, es el coeficiente de transferencia de calor entre la placa absorbedora y la cubierta.

En la Fig. 5 se comparan los resultados de eficiencia instantánea obtenidos con las ecuaciones propuestas por Tchinda y con la formulación corregida. Se observa que la eficiencia es menor con la nueva formulación a flujo másico por debajo de 0.005kg/s. Esto se debe a que, a flujos muy pequeños, se tiene flujo laminar, por lo que se ve reducida la transferencia de calor. Sin embargo, cuando el flujo másico es mayor a 0.005kg/s, la eficiencia calculada con las ecuaciones corregidas es mayor a la eficiencia obtenida por medio de las ecuaciones de Tchinda. Esto se puede deber a que la magnitud del coeficiente hp/c obtenido con las ecuaciones de las referencias es menor que el calculado con las ecuaciones mostradas en el artículo.

Tabla 1. Comparativa de distintos parámetros entre los resultados con la formulación de Tchinda y con la nueva formulación; L=1.2m, T_{fe}=33°C, v=3m/s, I=951W/m^2.

Flujo (kg/s)	Parámetro	Formulación Tchinda	Nueva formulación	% Diferencia
0.0013	$h_{p/c}$ (W/m^2 °C)	30.67	21.60	42.01
	Nu	6.06	3.75	61.53
	T_{fo} (°C)	69.01	52.57	31.28
0.0052	$h_{p/c}$ (W/m^2 °C)	29.80	21.18	40.72
	Nu	7.60	8.49	-10.48
	T_{fo} (°C)	46.41	49.26	-5.78
0.0207	$h_{p/c}$ (W/m^2 °C)	30.33	19.86	52.78
	Nu	23.00	25.71	-10.54
	T_{fo} (°C)	41.54	42.76	-2.86

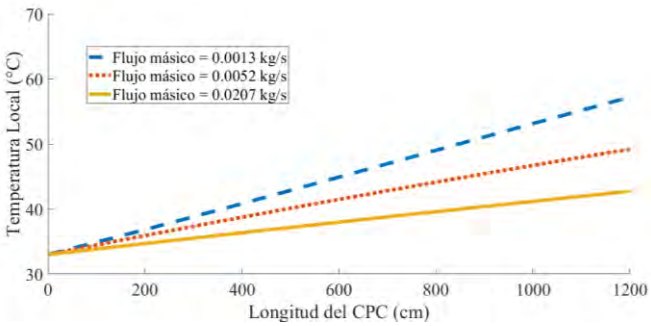


Fig. 4. Efecto del flujo másico de aire en la temperatura local en la dirección del flujo, utilizando las ecuaciones de las fuentes citadas; L=1.2m, T_{fe}=33°C, v=3m/s, I=951W/m^2.

En la Tabla 2 se muestran los resultados para dos flujos másicos de aire, 0.001kg/s, que pertenece a flujo laminar; y 0.105kg/s para flujo turbulento, para tres valores diferentes de velocidad de viento. En flujo laminar la diferencia de eficiencia en proporción es mayor al 43%, aunque su valor nominal está por debajo del 4.35%; mientras que para flujo turbulento la diferencia disminuye a 5% o menos, pero representa un valor nominal de casi 2% mayor con respecto a lo calculado en el modelo original.

CONCLUSIONES

En este trabajo se realizó la verificación del modelo de transferencia de calor desarrollado por Tchinda [1] de un concentrador parabólico compuesto para calentamiento de aire. En general se encontró una falta de información en cuanto a los parámetros usados para la obtención de sus resultados, de algunas variables en la formulación matemática y, lo más importante, varios errores en la estimación de los coeficientes de transferencia de calor por convección y en el cálculo de la radiación solar transmitida a través de la cubierta y absorbida en el absorbedor plano.

Se corrigieron estas deficiencias y se resolvió el modelo con la formulación original y la modificada, utilizando los mismos parámetros físicos del concentrador parabólico compuesto y datos meteorológicos de la ciudad de Durango, Dgo.

Los principales hallazgos fueron que la temperatura de salida del fluido se subestima hasta en un 5.78% en los dos flujos másicos de aire correspondientes a flujo turbulento y se sobreestima por más del 30% para el flujo másico analizado en

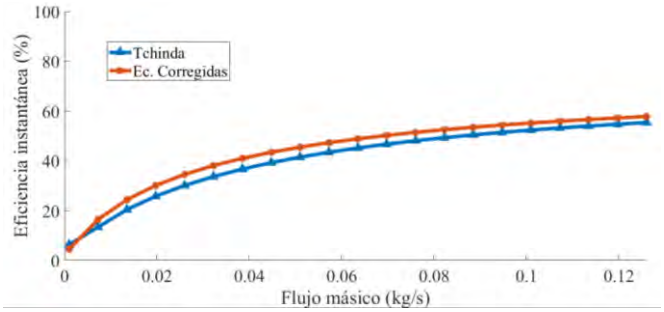


Fig. 5. Comparación de la eficiencia instantánea obtenida con el modelo de Tchinda con las ecuaciones originales y las corregidas; L=1.2m, T_{fe}=33°C, v=3m/s, I=951W/m^2.

Tabla 2. Eficiencia instantánea obtenida para ecuaciones propuestas por Tchinda y ecuaciones corregidas; L=1.2m, T_{fe}=33°C, T_b=33°C, I=951W/m^2.

Flujo másico de aire (kg/s)	Velocidad del viento (m/s)	Eficiencia Originales (%)	Eficiencia Corregidas (%)	Diferencia (%)
0.001	0.5	6.33	4.35	45.51
	3.0	5.53	3.83	44.21
	8.0	4.98	3.47	43.43
0.105	0.5	52.87	55.09	-4.03
	3.0	50.35	52.78	-4.60
	8.0	48.42	50.99	-5.04

flujo laminar, lo cual se debe a una correspondiente subestimación del número de Nusselt en turbulento y una sobrestimación en laminar, además de la sobreestimación en todos los casos de más del 40% del coeficiente de transferencia de calor entre la placa absorbedora y la cubierta.

En cuanto a la eficiencia térmica instantánea, se tiene una subestimación de aproximadamente 5% en flujo turbulento y una sobrestimación mayor al 43% en flujo laminar.

REFERENCIAS

[1] R. Tchinda, "Thermal behaviour of solar air heater with compound parabolic concentrator," Energy Convers. Manag., vol. 49, no. 4, pp. 529–540, 2008.

[2] C.K. Hsieh, "Design of a system using CPC colectors to collect solar energy and to produce industrial process steam.," Argonne, Illinois, 1979.

[3] D.Y. Goswami, "Principle of solar engineering", Third edit. Boca Raton, Forida, USA: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015.

[4] S. Pramuang and R.H.B. Exell, "Transient test of a solar air heater with a compound parabolic concentrator," Renew. Energy, vol. 30, no. 5, pp. 715–728, Apr. 2005.

[5] P.Y. Wang, S.F. Li, and Z.H. Liu, "Collecting performance of an evacuated tubular solar high-temperature air heater with concentric tube heat exchanger," Energy Convers. Manag., vol. 106, pp. 1166–1173, 2015.

[6] W. Zheng, L. Yang, H. Zhang, S. You, and C. Zhu, "Numerical and experimental investigation on a new type of compound parabolic concentrator solar collector," Energy Convers. Manag., vol. 129, pp. 11–22, 2016.

[7] A. Rabl, N.B. Goodman, and R. Winston, "Practical design considerations for CPC solar collectors," Sol. Energy, vol. 22, no. 4, pp. 373–381, 1979.

[8] H. Singh and P.C. Eames, "A review of natural convective heat transfer correlations in rectangular cross-section cavities and their potential applications to compound parabolic concentrating (CPC) solar collector cavities," Appl. Therm. Eng., vol. 31, no. 14–15, pp. 2186–2196, 2011.

[9] R. Tchinda and N. Ngos, "A theoretical evaluation of the thermal performance of CPC with flat one-sided absorber," Int. Commun. Heat Mass Transf., vol. 33, no. 6, pp. 709–718, 2006.

[10] W.H. McAdams, "Heat transmission", Third Edit. New York: McGraw-Hill Series in Chemical Engineering, 1954.

[11] J. Duffie and W.A. Beckman, "Solar engineering of thermal processes", Fourth edi. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2013.

[12] W. E. Mercer, W.M. Pearce, and J.E. Hitchcock, "Laminar Forced Convection in the Entrance Region Between Parallel Flat Plates," J. Heat Transfer, vol. 89, no. 3, p. 251, 2012.

[13] M.E. Kays, and W.M. Crawford, "Convective Heat and Mass Transfer", Third edit. USA: McGraw-Hill, Inc., 1993.

[14] K.S. Ong, "Thermal performance of solar air heaters: mathematical model and solution procedure," Sol. Energy, vol. 55, no. 2, pp. 93–109, 1995.

Proyecto computacional para el diseño de puesta a tierra de conformidad al IEEE Std 80-2013

F. Toledo T. , M. A. Tabares S.
Departamento de Energía
Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco
Ciudad de México, México
ftoledo2@azc.uam.mx , miguel_tabares_11@hotmail.com

***Resumen*— El proyecto computacional SPT_CC (Sistema de Puesta a Tierra y Cálculo de Cortocircuito) se presenta como una herramienta para el diseño y análisis de sistemas de puesta a tierra. Parte de un estudio de cortocircuito basado en las normas IEEE 141 y 551, calculando las corrientes de cortocircuito trifásicas y de línea a tierra. De conformidad a la geometría del terreno disponible, el algoritmo calcula las características de la malla de conformidad a los lineamientos descritos en el IEEE STD 80^{TM}-2013.**

Este proceso calcula las tensiones de paso y de contacto tolerables por el cuerpo humano, proponiendo un sistema de puesta a tierra que mantiene valores de tensiones por debajo de las tolerables y así proporcionar una mayor seguridad al personal que accesa las instalaciones.

Adicionalmente este proyecto contiene una interfase gráfica que presenta la geometría del modelo calculado, para una mejor interpretación de datos relevantes para el usuario o encargado de la seguridad de la instalación.

La ventaja principal de esta herramienta es l de contar con un algoritmo computacional que permite el análisis eficiente de parámetros de seguridad de sistemas de puesta tierra en un mínimo de tiempo, cumpliendo con uno de los requerimientos específicos del Código de Red vigente en México.

Como aportaciones de esta estructura algorítmica: ofrece ejecutables que son capaces de analizar procesos y desarrollos de problemáticas reales de las instalaciones eléctricas industriales, comerciales y residenciales, amén de ser una herramienta práctica en la docencia de Ingeniería Eléctrica.

Keywords*— *Grounding, Step Voltage, Touch Voltage, Short circuit current, substation grounding, IEEE 80^{TM}.

I. INTRODUCCIÓN

La decisión de aterrizar o no un sistema eléctrico, corresponde al grupo de ingenieros encargados del diseño y/o mantenimiento de dicho sistema. Los casos de sistemas no aterrizados se deben a la necesidad de tener una continuidad en el servicio eléctrico, no obstante, el avance tecnológico en la velocidad de respuesta y selectividad de las protecciones, ha propiciado a una tendencia en donde los sistemas eléctricos modernos se encuentren de alguna forma aterrizados.

En la elaboración de un proyecto de diseño de instalaciones eléctricas, se debe de tener muy en cuenta la seguridad del personal, esto con el fin de la prevención de riesgos por fallas en el sistema, ya sea por sobretensiones ocasionadas por descargas atmosféricas o un cortocircuito dentro del mismo sistema. Estos problemas tienen presencia en todos los campos de la ingeniería eléctrica. El no contemplar los efectos causados por las corrientes de falla que circulan por el terreno, debido a las tensiones peligrosas de fase a tierra, conllevaba a la responsabilidad de presenciar accidentes y de en ocasiones de la muerte del personal operativo del lugar.

Asimismo, la conexión a tierra en los sistemas eléctricos es un requisito del *NEC* (*National Electric Code*) y de la *NOM* [1].

II. METODOLOGÍA DE CÁLCULO

El algoritmo empleado se describe en la norma *IEEE STD 80^{TM}-2013*[2]. La figura 1 muestra el diagrama de flujo correspondiente.

II.1 VARIABLES UTILIZADAS

Los parámetros utilizados en el cálculo son:

1. Dimensiones del terreno (largo y ancho) [m] y, en su caso, las dimensiones para las geometrías en forma de *L* o *T* [m]
2. ρ Resistividad del terreno [Ω/m]. Este dato se obtiene experimentalmente, de conformidad a *IEEE STD 81^{TM}-2012*[3]
3. ρ_s Resistividad de la capa superficial [Ω/m]
4. h_s Espesor de la capa superficial [m]
5. t_c Duración de la falla de cortocircuito [s]. El tiempo dependerá del tipo de protección que se tenga implementado
6. I_{cc} Valor de la corriente de cortocircuito [A]
7. h Profundidad de enterramiento de la red de tierras [m]. Corresponde a un valor en donde la resistividad no se vea afectada significativamente por efectos de la lluvia
8. S_f Factor de división de la corriente
9. T_a Temperatura ambiente [° C]
10. kg Peso promedio del personal que tiene acceso a la instalación [50 ó 70 kg]

II.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO DE CÁLCULO

Paso 1. Mediante un plano de especificación general de la instalación, se obtienen las dimensiones del área disponible para la ubicación del sistema de puesta a tierra. Además de la obtención y determinación de la resistividad (ρ) del terreno, en base a los lineamientos descritos en el estándar *IEEE STD 81^{TM}-2012*[3].

Paso 2. Diámetro del conductor *d*. En base a la corriente de cortocircuito, obtenida en conformidad a la *IEEE STD 551^{TM}-2006*[4] *y 141^{TM}-1993*[5], se utilizan las fórmulas 1 y 2 para la determinación del calibre dependiendo de las unidades.

$$A_{mm^2} = Icc\frac{1}{\sqrt{\left(\frac{TCAPx10^{-4}}{t_c\alpha_r\rho_r}\right)\ln\left(\frac{K_o+T_m}{K_o+T_a}\right)}} \quad (1)$$

$$A_{kcmil} = Icc\frac{197.4}{\sqrt{\left(\frac{TCAP}{t_c\alpha_r\rho_r}\right)\ln\left(\frac{K_o+T_m}{K_o+T_a}\right)}} \quad (2)$$

Donde:

A	Sección transversal del conductor (mm^2 ó kcmil)
$TCAP$	Capacidad térmica por unidad de volumen [J/(cm °C)]
α_0	Coeficiente térmico de resistividad a 0°C [1/°C]
α_r	Coeficiente térmico de resistividad a la temperatura de referencia T_r [1/°C]
T_r	Temperatura de referencia para las constantes del material [°C]
ρ_r	Resistividad del conductor a tierra a la temperatura de referencia $[\mu\Omega - cm]$
K_o	$1/\alpha_0$ or $1/\alpha_r$ [°C]
T_m	Temperatura máxima del material [°C]

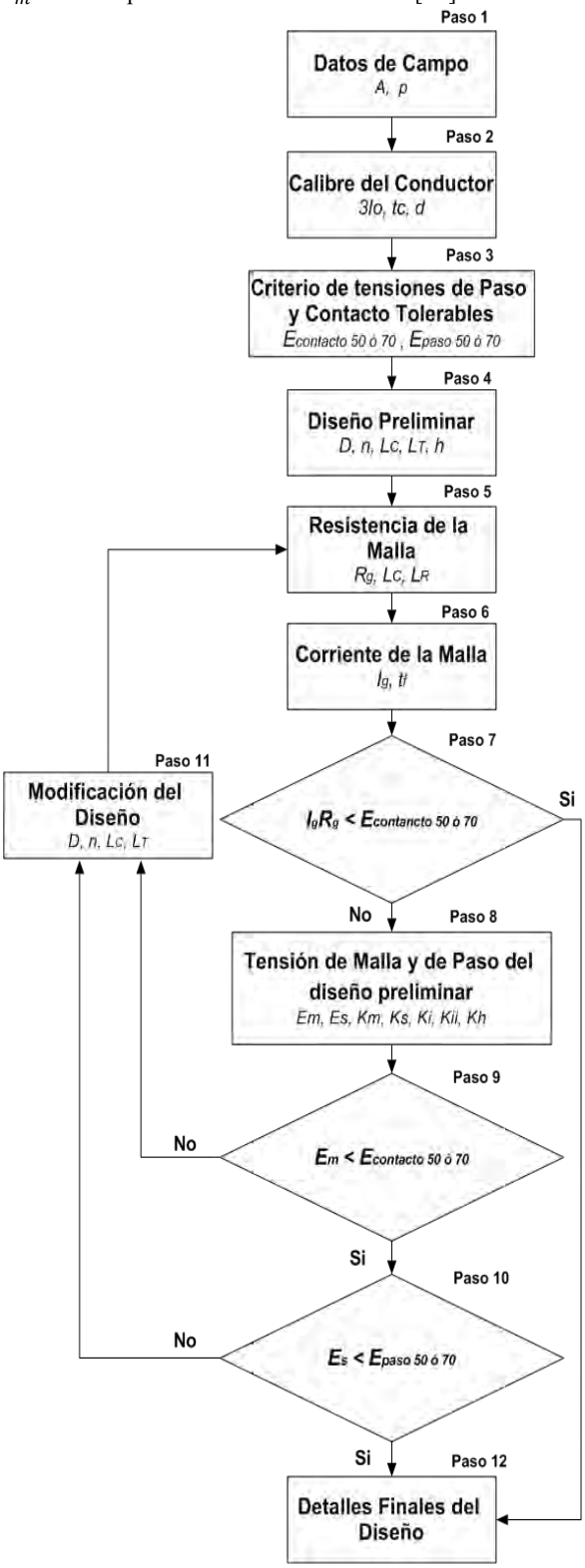


Fig. 1. Diagrama de flujo del procedimiento para la obtención del sistema de puesta a tierra (*IEEE STD 80™-2013*[2]).

El valor de las constantes empleadas en las ecuaciones anteriores, varían según el tipo material que se implemente. Comúnmente y en base a la práctica, se emplea el conductor de cobre desnudo, y por resistencia mecánica se recomienda el calibre ***mínimo*** de *4/0 AWG* [12.06 mm ó 107.02 mm^2].

El tiempo de liberación de falla (t_c) depende de las características propias del esquema de protección.

Paso 3. Determinación del criterio de las tensiones de paso y contacto tolerables en el cuerpo humano. Parte con la determinación del factor de reductor de la capa superficial, se obtiene mediante la ecuación (3).

$$C_s = 1 - \frac{0.09\left(1 - \frac{\rho}{\rho_s}\right)}{2h_s + 0.09} \tag{3}$$

Donde:

h_s Espesor de la capa superficial [m]
$C_s = 1$, cuando la resistividad de la capa superficial es la misma que la del terreno.

Para la obtención de las tensiones tolerables, es necesario elegir el peso promedio del cuerpo humano, el cual corresponde al personal que intervendrá en el mantenimiento o que se encuentre circulando por la instalación, para ello se utiliza 50 ó 70 kg, tomando en consideración que, entre mayor peso, mayor tensión tolerable en el cuerpo. Para cada uno de estos valores se tienen las siguientes expresiones:

Para 50 kg;

$$E_{paso-50} = \frac{(1000 + 6C_s\rho_s)0.116}{\sqrt{t_c}} \tag{4}$$

$$E_{contacto-50} = \frac{(1000 + 1.5C_s\rho_s)0.116}{\sqrt{t_c}} \tag{5}$$

Para 70 kg:

$$E_{paso-70} = \frac{(1000 + 6C_s\rho_s)0.157}{\sqrt{t_c}} \tag{6}$$

$$E_{contacto-70} = \frac{(1000 + 1.5C_s\rho_s)0.157}{\sqrt{t_c}} \tag{7}$$

Paso 4. El diseño preliminar, se hace mediante la suposición de un valor determinado de conductores longitudinales en el lado largo del terreno, para luego en base a esta primera suposición de conductores, encontrar el número de conductores transversales en el ancho del mismo terreno, guardando la simetría posible; con esto se calcula el valor real de la longitud total de los conductores requerida por la red de puesta a tierra.

Paso 5. Obtención de la resistencia de la red de tierras, la cual se obtiene de la ecuación 8:

$$R_g = \rho\left[\frac{1}{L_T} + \frac{1}{\sqrt{20A}}\left(1 + \frac{1}{h\sqrt{20/A}}\right)\right] \tag{8}$$

Es común tener una capa de material en la superficie, este material se usa para aumentar la resistencia de contacto entre el pie de una persona y la superficie del terreno. Por lo tanto, se puede permitir voltajes de contacto y de paso considerablemente más altos, si está presente un material de alta resistividad en la superficie.

Paso 6. Determinación de la corriente máxima en la malla de tierras (I_g), diseño preliminar. Este parámetro se modifica de conformidad a la ecuación 9 para considerar el valor más severo posible.

$$I_g = D_f S_f I_{cc} \tag{9}$$

Paso 7. Obtención de la máxima elevación de tensión en la malla (GPR) preliminar, ecuación 10:

$$GPR = I_g x R_g \tag{10}$$

debe cumplirse que:

$$GPR < E_{contacto\ 50-70}$$

En caso afirmativo, el diseño se considera exitoso y procede al *Paso 12*, si no es el caso se prosigue con la corrección del diseño preliminar.

Paso 8. Determinación de las tensiones de malla y de paso ecuaciones 11 y 12:

$$E_m = \frac{\rho K_m K_i I_g}{L_M} = \frac{\rho K_m K_i I_g}{L_C + L_R} \tag{11}$$

$$E_s = \frac{\rho K_s K_i I_g}{L_s} = \frac{\rho K_s K_i I_g}{0.75 L_C + 0.85 L_R} \tag{12}$$

Para ello, es necesario el cálculo previo (ecuaciones 13-18) de los siguientes parámetros:

$$K_m = \frac{1}{2\pi}\left[\ln\left[\frac{D^2}{16hd} + \frac{(D+2h)^2}{8Dd} - \frac{h}{4d}\right] + \frac{K_{ii}}{K_h}\ln\left[\frac{8}{\pi(2n-1)}\right]\right] \tag{13}$$

$$K_i = 0.644 + 0.148n \tag{14}$$

$$n = n_a * n_b * n_c * n_d \tag{15}$$

$$K_{ii} = \frac{1}{(2n)^{2/n}} \tag{16}$$

$$K_h = \sqrt{1 + \frac{h}{h_0}} \tag{17}$$

$$K_s = \frac{1}{\pi}\left[\frac{1}{2h} + \frac{1}{D+h} + \frac{1}{D}(1 - 0.5^{n-2})\right] \tag{18}$$

Para la ecuación 15, se tienen diferentes factores de acuerdo a la geometría de la red, los cuales son:

Para una geometría cuadrada:

$$n_a = \frac{2L_C}{L_p} \tag{19}$$

Y con $n_b = n_c = n_d = 1$

Para una geometría rectangular:

$$n_b = \sqrt{\frac{L_p}{4\sqrt{A}}} \tag{20}$$

Y con $n_c = n_d = 1$.

Para una geometría en L:

$$n_c = \left[\frac{L_x L_y}{A}\right]^{\frac{0.7A}{L_x L_y}} \tag{21}$$

Y con $n_d = 1$.

Para cualquier geometría o en T:

$$n_d = \frac{D_m}{\sqrt{L_x{}^2 + L_y{}^2}} \tag{22}$$

Donde:

L_p	Longitud perimetral de la malla de tierras [m]
A	Área de la malla de tierras [m^2]
L_x	Longitud máxima de la malla en la dirección x [m]
L_y	Longitud máxima de la malla en la dirección y [m]
D_m	Distancia máxima entre dos puntos cual quiera de la malla [m]

Paso 9. Comparación de la tensión de malla contra el valor de la tensión tolerable de contacto.

$$E_m < E_{contacto\ 50-70}$$

Si el valor de la tensión de malla es menor que las tensiones tolerables, el diseño prosigue con el siguiente criterio, si no es el caso, se prosigue con el *Paso 11*.

Paso 10. Comparación de la tensión de paso de la malla contra la tensión tolerable de paso.

$$E_s < E_{paso\ 50-70}$$

Si ambas comparaciones (Paso 9 y 10) son menores a las tensiones tolerables, el diseño se da como exitoso. Si no es el caso, se regresa al *Paso 11*.

Paso 11. Modificación del diseño preliminar. La modificación de los parámetros se lleva a cabo mediante las siguientes consideraciones:

1. Espaciamiento de los conductores.
2. Longitud total de los conductores.
3. Varillas de aterrizamiento.

Por lo general los puntos 1 y 2, siempre coinciden en la agregación de un número más de conductores al diseño. El caso del punto 3, se presenta cuando los valores de tensiones son muy elevados y se consideran colocar varillas de aterrizamiento, con el fin de disminuir los gradientes en la periferia de la red de tierras.

Paso 12. Detalles finales de la red de puesta a tierra calculada. Donde los más relevantes son, el número de conductores longitudinales y transversales, resistencia de la red, separación entre conductores, longitud total efectiva.

III. ALGORITMO COMPUTACIONAL

El algoritmo computacional se desarrolló en el lenguaje *VisualFortran*[6], utilizando el integrador *Visual Studio 2017* con el compilador *Intel Parallel Studio XE 2018*. La figura 2, muestra el árbol de rutinas del proyecto computacional.

***SPT_CC*:** Programa principal y administrador de las diferentes subrutinas.

***portada*:** Subrutina que únicamente imprime en pantalla y en los archivos de resultados la presentación del programa.

***menú_principal*:** Presenta las diferentes opciones de estudios y direcciona hacia las subrutinas correspondientes del proyecto.

***selección_cc*:** Lee el archivo de datos correspondientes al estudio de cortocircuito.

***zbus_c*:** Realizan la formación de las matrices de impedancias nodales, sin acoplo, de secuencia positiva y secuencia cero. Mediante el *Método de Brown*[7].

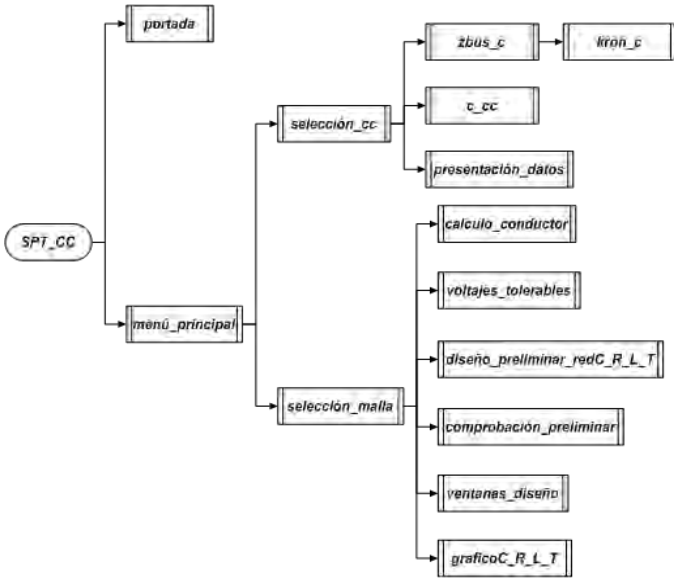


Fig. 2. Diagrama de flujo del proyecto computacional *SPT_CC*.

***kron_c*:** Realiza la reducción de *KRON*[7] para la matriz Z_{BUS} y Z_{BUSC} de la red.

***c_cc*:** Realiza las operaciones necesarias para la determinación de las corrientes de cortocircuito, tanto la de una fase a tierra (F-T), dos fases a tierra (2F-T) y la trifásica (3F).

***presentación_datos*:** Muestra al usuario los resultados del estudio de cortocircuito.

***selección_malla*:** Lee el archivo de datos correspondiente, de conformidad a la geometría del sistema.

***calculo_conductor*:** Obtención del calibre del conductor.

***voltajes_tolerables*:** Determinación de los voltajes tolerables por el cuerpo humano.

***diseño_preliminar_redC_R_L_T*:** Cálculos y datos preliminares para la creación de la red de tierras.

***comprobación_preliminar*:** Determina si el diseño preliminar es exitoso.

***ventanas_diseño*:** Selecciona el tipo de grafico a realizar.

***graficoC_R_L_T*:** Presenta el esquema del modelo final.

IV. Simulación computacional

Para efectos de validación del proyecto computacional, se utiliza el ejemplo del Anexo B de la norma *IEEE STD 80*™-*2013*[2], con las siguientes características:

```
DIMENSIONES Y ESPECIFICACIONES DEL TERRENO;
    MALLA DE TIPO:       Cuadrada
LARGO DEL TERRENO = 70.00 m
ANCHO DEL TERRENO = 70.00 m
RESISTIVIDAD DEL TERRENO          =  400.00 OHMS-m
RESISTIVIDAD DE LA CAPA SUP.      = 2500.00 OHMS-m
TIEMPO DE DURACIÓN DE LA FALLA    = .50 s
VALOR DE LA CORRIENTE DE CC       = 3180.000 A
PROFUNDIDAD DE ENTERRAMIENTO DE LA MALLA = .50 m
ESPESOR DE LA CAPA SUP.           = .10 m
FACTOR DE DIVISIÓN DE CORRIENTE = .60
TEMPERATURA AMBIENTE DE LA ZONA = 40.00 C
PESO PROMEDIO DEL PERSONAL (50 O 70 kg) =70.0 kg
RELACIÓN DE X/R                   = 10.00
```

Datos adicionales para la construcción de la red de tierras:

```
DATOS DEL CONDUCTOR A EMPLEAR EN EL DISEÑO
MATERIAL A OCUPAR: Cooper, comercial hard-drawn
CONDUCTOR A EMPLEAR EN LA MALLA: 4/0 AWG

NÚMERO DE VARILLAS A ENTERRAR: 20
LONGITUD DE CADA VARILLA: 7.50 m
```

Tensiones tolerables en el cuerpo humano:

```
TENSIÓN TOLERABLE DE PASO      =  2696.0970 V
TENSIÓN TOLERABLE DE CONTACTO =   840.5480 V
```

Resultados obtenidos mediante el algoritmo:

```
DATOS FINALES DEL SISTEMA DE PUESTA A TIERRA
EN CUMPLIMIENTO DE LA NORMATIVA IEEE STD 80-2013

NÚMERO DE CONDUCTORES A LO LARGO "LX"(nx) = 11
NÚMERO DE CONDUCTORES A LO ANCHO "LY"(ny) = 11
DIST. ENTRE CONDUC. EN EL PLANO Y(Dy)  = 7.00 m
DIST. ENTRE CONDUC. EN EL PLANO X(Dx)  = 7.00 m
LONG. TOT. DE LOS CONDUCTORES(LC)= 1540.00 m
LONG. TOT. INCLUYENDO ELECTRODOS(Lt)= 1690.00 m
NÚMERO TOTAL DE ELECTRODOS A COLOCAR(nr)= 20
LONG. DE CADA ELECTRODO (Lr)= 7.50 m
LONG. TOTAL, DE LOS ELECTRODOS (LR)= 150.00 m
LONG. EFECT. PARA LA TENSIÓN DE PASO(Ls) = 1282.50 m
RESISTENCIA TOTAL DE LA MALLA (Rg) = 2.7526 OHMS
CORRIENTE DE CC CORREGIDA (Ig)    = 1957.9570 A
TENSIÓN MÁXIMA DE LA MALLA (GPR) = 5389.5510 V
TENSIÓN DE LA MALLA          (EM) =  744.0121 V
TENSIÓN DE PASO DE LA MALLA (ES) =  563.4882 V
```

El esquema del caso analizado, realizado con el programa se presenta en la figura 4.

De igual manera, se pueden obtener los diferentes esquemas de las demás formas geométricas, esto mediante la implementación de nuevas dimensiones en el archivo de datos, según sea lo requerido por el usuario:

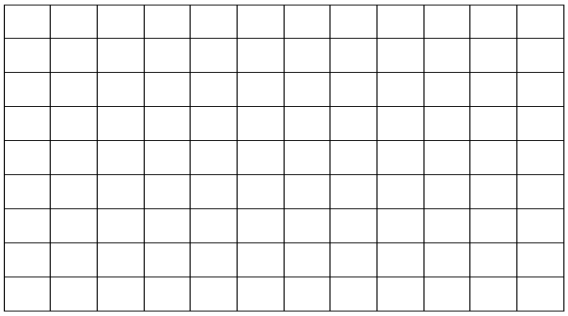


Fig. 3. Esquema rectangular.

V. Análisis de resultados

De la Tabla I, al comparar los datos representados en la norma[2] y los obtenidos mediante la simulación del algoritmo con referente a la tensión de malla y de paso de malla, se aprecia un notable acercamiento, con una mínima diferencia entre parámetros.

Así mismo en la comparación del valor de la máxima elevación de tensión estimada en la malla o GPR.

De manera semejante al observar los valores de las tensiones tolerables en el cuerpo humano de paso y de contacto obtenidos por el proceso empleado en la norma[2] en contra de los obtenidos mediante la simulación, son prácticamente los mismos.

Los parámetros con referencia a las longitudes totales de conductores, como del número total de estos mismo a emplear en la construcción de la red, no se presentan de forma formal en la norma[2] , sino que son suposiciones de diseño, pero en cambio el algoritmo lo presenta debido a que son datos relevantes a la hora del desarrollo y planificación de una red de puesta a tierra.

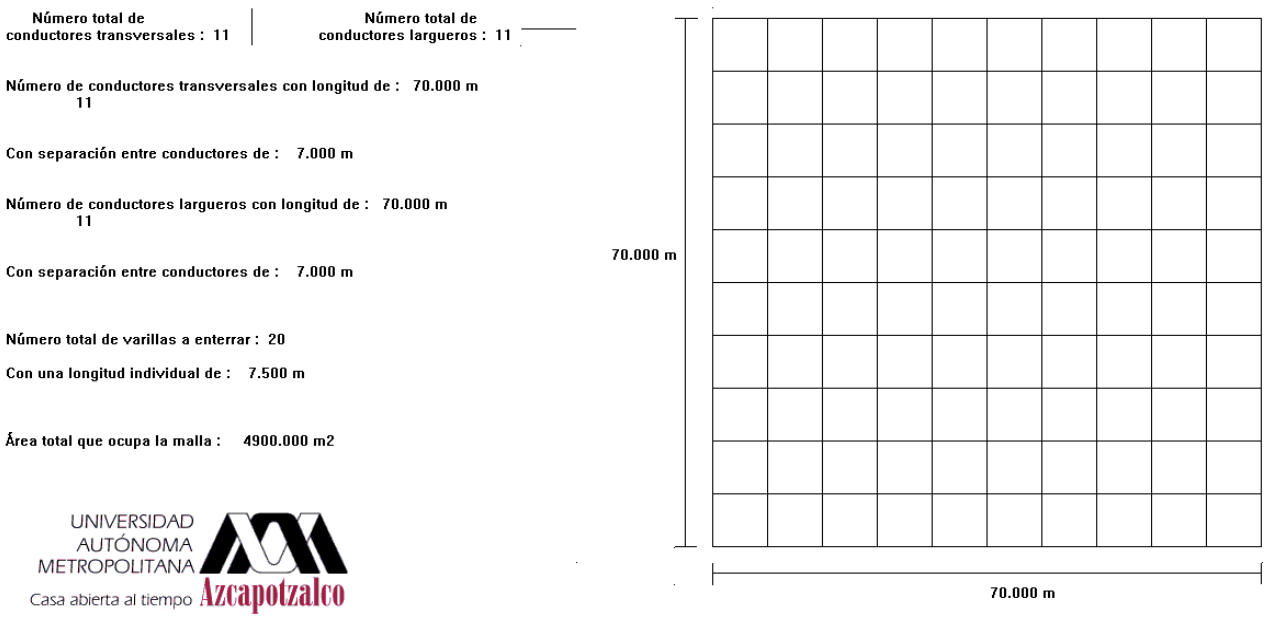


Fig. 4. Esquema de la red de puesta a tierra el ejemplo del Anexo B de la norma *IEEE STD 80™-2013*[2].

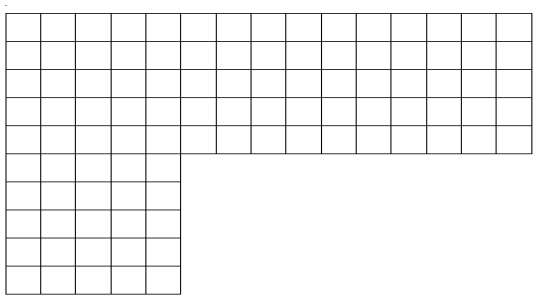


Fig. 5. Esquema en forma de L

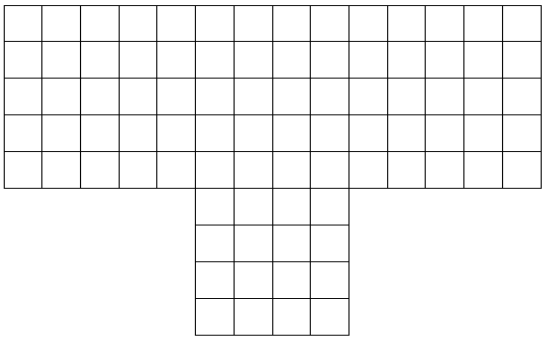


Fig. 6. Esquemas en forma de T.

TABLA I. RESULTADOS NORMA[2] VS SIMULACIÓN

PARÁMETROS	IEEE 80-2013[2]	*SPT_CC*
Tensión de malla ***Em***	747.4 V	744.0121 V
Tensión de paso de malla ***Es***	548.9 V	563.4882 V
Tensión tolerable de paso ***Epaso***	2686.6 V	2696.0970 V
Tensión tolerable de contacto ***Econtacto***	838.2 V	840.5480 V
Máxima elevación de tensión ***GPR***	5247 V	5389.5510 V
Resistencia total de la red ***Rg***	2.75 Ω	2.7526 Ω
Longitud total de los conductores a emplear ***L_T***	1540 m	1540 m
Número total de conductores ***Nc***	11 x 11	11 x 11

VI. CONCLUSIONES

- Todo usuario de la energía eléctrica está en riesgo de sufrir un choque eléctrico. Es de vital importancia que no se asuma que cualquier equipo u objeto puesto a tierra pueda tocarse sin sufrir daño alguno.
- La correcta implementación de medidas para la seguridad eléctrica en los lugares de trabajo, principalmente del sector industrial (en cumplimiento con las respectivas normas aplicables), garantizan al personal, seguridad y un buen ámbito laboral.
- El personal debe de contar con la capacitación sobre riesgos eléctricos emitidas por los organismos de seguridad que rigen en su ambiente laboral.
- La metodología empleada y señalada por el std. IEEE 80, implica un proceso numérico laborioso en donde se presentan y analizan alternativas para el desarrollo del diseño de una red de puesta a tierra, ya que cada caso es en particular diferente debido a los parámetros que conlleva su realización; es importante contar con una herramienta computacional.
- Tener en cuenta que un sistema de puesta a tierra de alguna subestación eléctrica que presente una resistencia baja, no garantiza que sea seguro en su totalidad.

- Los avances tecnológicos en actualidad, hacen posible tener dispositivos de muy alta gama en la función de protección, ayudando a la liberación de la falla en tiempos muy cortos, facilitando el trabajo de los sistemas de puesta a tierra.
- Los terrenos con limitaciones de área, implican mayor complejidad en el diseño, debido a la mínima cantidad de terreno para la elaboración de la red, en estos casos el ingeniero tiene mecanismos adicionales, como: La modificación de la resistividad del terreno o el aumento de la capa superficial, entre otras.
- La obtención de un modelo esquemático de la red de puesta a tierra, proporciona una perspectiva adicional y una mayor información del sistema para el diseñador del sistema puesta a tierra.
- El uso generalizado de herramientas computacionales en la solución de problemas en ingeniería, conlleva a un mejoramiento en la eficiencia y precisión del proceso deseado.
- La versión educativa del algoritmo desarrollado puede solicitarse a las direcciones electrónicas de los autores.

REFERENCIAS

[1] NOM-001-SEDE-2012. *Instalaciones eléctricas (utilización)*. Secretaría de Energía, México.

[2] ANSI/IEEE STD 80™-2013. IEEE *Guide for Safety in AC Substation Grounding*, 2013.

[3] ANSI/IEEE STD 81™-2012. IEEE *Guide for Measuring Earth Resistivity, Ground Impedance, and Earth Surface Potentials of a Grounding System*, 2012.

[4] IEEE STD 551™-2006. IEEE *Recommended Practice for Calculating Short-Circuit Currents in Industrial and Commercial Power Systems (IEEE Violet Book™)*, 2006.

[5] ANSI/IEEE STD 141™-1993. IEEE *Recommended Practice for Electric Power Distribution for Industrial Power Plants (IEEE Red Book™)*, 1993.

[6] Intel Parallel Studio XE 2018. *Programmer´s Guide. Intel Corporation 2019.*

[7] Homer E. Brown. *Solution of Large Networks by Matrix Methods.* McGraw Hill, 1964.

Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno utilizando catalizadores NiMoWS soportados en óxidos mixtos de Al-Mg Y Ti-Mg

*P. J. Peña-Obeso, M. E. CervantesGaxiola**
Facultad de Ciencias Químico Biológicas
Universidad Autónoma de Sinaloa
Culiacán, Sinaloa
*mecg@uas.edu.mx

M. Arroyo-Albiter, R. Huirache-Acuña, J. Espino-Valencia
División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Morelia, Michoacán

C. Leyva-Inzunza
Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada
Ciudad de México

***Resumen*— En el presente proyecto se sintetizaron, caracterizaron y evaluaron catalizadores a base de sulfuros de NiMoW soportados en óxidos mixtos de Al-Mg y Ti-Mg con el objetivo de obtener catalizadores con propiedades texturales, estructurales y superficiales adecuadas y con mayor actividad catalítica que un catalizador de referencia NiMoWS/Al_2O_3-TiO_2. Los soportes de óxidos mixtos fueron sintetizados por el método de sol-gel variando el porcentaje en peso de MgO (5, 10, 15 y 20 %) y los catalizadores trimetálicos fueron sintetizados por el método de co-impregnación. Los soportes y catalizadores fueron caracterizados por las técnicas de difracción de rayos X (DRX), fisisorción de N_2, espectroscopía Infrarroja de transformada por Fourier (IR-TF) y espectroscopía de reflectancia difusa (RD UV-vis). Finalmente, los catalizadores fueron evaluados en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT). Los resultados mostraron que el contenido de MgO en los catalizadores NiMoWS/Al-Mg y NiMoWS/Ti-Mg tiene un efecto importante en las propiedades estructurales, texturales y superficiales de estos materiales. Los resultados de las pruebas de reacción revelaron que el contenido de MgO tiene un efecto importante en la actividad catalítica, ya que los catalizadores NiMoWS/Al-Mg 10 y NiMoWS/Ti-Mg 10 presentaron la mayor conversión de DBT. También se observó que los catalizadores NiMoWS/Al-Mg exhiben un mejor desempeño durante la HDS-DBT que los catalizadores NiMoWS/Ti-Mg, esto debido a que presentaron una mejor distribución de las especies de molibdeno y níquel. Finalmente, se demostró que los catalizadores NiMoWS/Al-Mg y NiMoWS/Ti-Mg tienen una mayor actividad durante la reacción de HDS-DBT que un catalizador de referencia NiMoWS/Al-Ti.**

Keywords— ***Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, NiMoWS, Al_2O_3-MgO, TiO_2-MgO.***

I. Introducción

La demanda mundial de energía, en particular de los combustibles fósiles, sigue creciendo. Aunado a lo anterior, la industria de refinación de petróleo está enfrentando grandes desafíos para cumplir con las estrictas legislaciones respecto al contenido de azufre en los combustibles en el siglo 21, ya que la calidad de los crudos continúa disminuyendo debido al alto contenido de azufre y la baja gravedad API. Ahora bien, mejorar el desempeño de los catalizadores a base de sulfuros de Ni(Co)Mo(W) soportados en γ-Al_2O_3 convencionalmente utilizados en el proceso de Hidrodesulfuración (HDS), modificando la naturaleza de su fase activa o soporte, representaría la más baja inversión para la industria de refinación. Por lo que en el presente trabajo se plantea la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno de catalizadores a base de sulfuro de NiMoW soportados en óxidos mixtos de Al-Mg y Ti-Mg, variando el porcentaje en peso de MgO, con el objetivo de obtener catalizadores con propiedades texturales, estructurales y superficiales adecuadas; y con mayor actividad catalítica que un catalizador de referencia NiMoWS/Al_2O_3-TiO_2.

II. Metodología

Los soportes de óxidos mixtos de Al-Mg y Ti-Mg fueron sintetizados por el método sol-gel utilizando 5, 10, 15 y 20 % en peso de MgO. En un vaso de precipitado se agregaron 150 ml de isopropanol y se calentó a 60 °C bajo agitación mecánica constante. Posteriormente, las cantidades necesarias de los precursores trisec-butóxido de aluminio ($Al(OC_4H_9)_3$) y butóxido de titanio ($Ti(OC_4H_9)_4$) fueron añadidas, y la

Los autores agradecen a la Universidad Autónoma de Sinaloa, la Dirección General de Investigación y Posgrado (DGIP), Proyecto PROFAPI 2014/050, Proyectos CONACYT 182191, la Universidad Michoacana de San Nicolas Hidalgo, y la Dra. Beatriz Millán Malo por el apoyo de en este proyecto.

solución permaneció a estas condiciones durante 1 hora. Luego, la solución se enfrió hasta 3 °C. Por separado, se preparó una solución de hidrólisis utilizando agua, etanol, isopropanol y ácido nítrico (13:8.5:5:0.5 ml, respectivamente), en la cual se disolvió la cantidad requerida de nitrato de magnesio hexahidratado ($Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$). La solución de hidrólisis se agregó gota a gota a los alcóxidos en solución hasta formar un gel. El gel se dejó en envejecimiento en un refrigerador por 24 horas, después fue secado a temperatura ambiente, calcinado bajo un flujo de aire de 30 mL/min a 500 °C por 4 horas (10 °C/min). Finalmente, los sólidos obtenidos fueron prensados en forma de pastillas y tamizados en mallas número 25-40 mm para darle uniformidad al tamaño de las partículas. Los óxidos mixtos fueron etiquetados como: Al-Mg 5, 10, 15, 20 y Ti-Mg 5, 10, 15, 20; donde Al=Al_2O_3, Mg=MgO, Ti=TiO_2, y el número representa el porcentaje en peso de MgO. Los catalizadores trimetálicos NiMoW fueron sintetizados por el método de co-impregnación con una relación atómica de Ni/[Ni+(Mo+W)]=0.5; y una relación molar de Mo:W 1:1 (18% en peso). Los precursores que se utilizaron fueron tiotungstato de amonio, tiomolibdato de amonio preparados previamente y $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$. Las cantidades necesarias de los precursores se disolvieron por separado en agua desionizada. Luego, las tres soluciones se mezclaron obteniendo una solución de color obscuro. Por otro lado, la cantidad de soporte necesario se colocó en una cápsula de porcelana y la solución de metales fue adicionada al soporte por impregnación en varias etapas. Después de cada etapa el soporte fue secado a 120 °C por dos horas. Posteriormente, cada soporte fue calcinado a 450 °C (10°C/min) durante 4 horas bajo flujo de aire. Finalmente, los catalizadores fueron activados bajo flujo de H_2S/H_2 (15 % vol/vol) a 400 °C (4 °C/min) durante 4 horas. Los catalizadores fueron etiquetados como NiMoWS/Al-Mg 5, 10, 15, 20; NiMoWS/Ti-Mg 5, 10, 15, y 20 donde el número indica el porcentaje en peso de MgO.

Los soportes y catalizadores fueron caracterizados por diferentes técnicas de caracterización y evaluados durante la reacción de dibenzotiofeno. Las especificaciones se describen a continuación:

A. Espectroscopía Infraroja de Transformada de Fourier (IR-TF)

Esta técnica permite la detección de grupos funcionales presentes en la muestra. Los espectros de IR-TF de los soportes de óxidos mixtos fueron obtenidos con un espectrómetro IR-TF Nicolet iS 10 utilizando Reflectancia Total Atenuada (RTA). El espectro fue obtenido a temperatura ambiente, mediante 4 escaneos y resolución de 4 cm^{-1}.

B. Diffracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica de caracterización permite determinar la estructura cristalina de los sólidos y por lo tanto su fase química. Los soportes de óxidos mixtos y los catalizadores en estado óxido fueron caracterizados por esta técnica utilizando un equipo Bruker AXS modelo D8 Advance con monocromador de grafito, usando radiación de Cu-α, bajo las siguientes condiciones: barrido de 10º a 65º para soportes y 5º a 90º para catalizadores en ángulo 2θ, con longitud de onda λ = 1.54 Å, corriente de 30 kV e intensidad de 30 mA.

C. Fisisorción de Nitrógeno

Esta técnica permite la determinación de las siguientes propiedades texturales: el área superficial específica, la distribución de diámetro de poro y el volumen de poro. Las propiedades texturales de los soportes de óxidos mixtos y de los catalizadores sulfurados fueron determinadas utilizando un equipo Quantachrome Novatouch Lx 1 por adsorción de nitrógeno a -196 ºC usando el método Brunauer, Emmett y Teller (BET), las muestras fueron desgasificadas a vacío por 5 horas a 200 °C previo a la adsorción de nitrógeno.

D. Espectroscopia de Reflectancia Difusa Ultravioleta Visible

La técnica de espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis proporciona información sobre la coordinación y el grado de oxidación de los metales de transición a partir de las bandas de transferencia de electrones entre orbitales de tipo "*d*" o de transferencia de carga entre los ligandos y el metal de transición. Los espectros UV-Vis de los catalizadores en estado óxido fueron obtenidos con la ayuda de un espectrómetro Varian Cary 100 equipado con una esfera de integración como referencia de reflectancia difusa y calibrado con MgO.

E. Evaluación catalítica

Los catalizadores sulfurados fueron evaluados en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT). Las pruebas fueron llevadas a cabo en un reactor tipo batch Parr 4560 de alta presión. El reactor fue cargado con 0.5 g de catalizador y 75 mL de la mezcla de reacción (5 % volumen de DBT en *n*-heptano). El reactor fue presurizado a 3.1 MPa con hidrógeno y calentado hasta alcanzar 350 °C. El tiempo de reacción fue de 5 horas, y se tomaron muestras líquidas cada media hora, las cuales fueron analizadas por cromatografía de gases utilizando un equipo Hewlett Packard modelo 4890 equipado con un detector FID y una columna HP-Ultra 2 (30 m×0.32 mm D.I.). Partiendo de los datos del porcentaje de conversión del DBT en función del tiempo, la constante de velocidad de reacción (*k*) para cada uno de los catalizadores fue calculada asumiendo una conversión de DBT de pseudo orden cero según la ecuación (1).

$$x_{DBT} = \frac{1-\eta_{DBT}}{\eta_{DBT}} = \frac{k}{\eta_{DBT,0}} t \qquad (1)$$

donde X_{DBT} es la fracción de conversión del DBT, η_{DBT} es el número de moles de DBT, *k* es la constante de reacción de pseudo orden cero, *t* es el tiempo en segundos y $k/\eta_{DBT,0}$ es la pendiente. La HDS-DBT produce principalmente dos productos de reacción: el bifenilo (BF) a través de la llamada ruta de desulfuración directa (DDS) y el ciclohexilbenceno (CHB) a través de la ruta de hidrogenación (HID), ya que estas dos rutas de reacción son paralelas y competitivas, la selectividad $S_{HID/DDS}$ fue calculada de la ecuación (2).

$$S_{\frac{HID}{DDS}} = \frac{[THDBT]+[CHB]}{[BF]} \quad (2)$$

III. Resultados

A. Espectroscopia IR-TF

La Fig. 1 muestra los espectros IR-TF de los soportes Al-Mg y Ti-Mg. Los espectros de la serie de soportes Al-Mg (Fig. 1A) presentan bandas alrededor de 3468 cm^{-1} y 1628 cm^{-1}, relacionadas a los modos de flexión y estiramiento de grupos OH^- de agua fisisorbida en los soportes. Estas bandas son más intensas en los soportes con 10, 15 y 20 % peso de MgO. También se observa una banda pequeña a 1515 cm^{-1}, indicando la presencia de CO_2 fisisorbido [1]. Por último, los espectros presentan una banda pequeña a 1409 cm^{-1}, esta banda corresponde a –O-CO_2- monodentado [1]. La Fig. 1B muestra los espectros IR-TF de los soportes Ti-Mg, en los en los cuales se observa la presencia de grupos OH^- de agua fisisorbida debido a las bandas a 3480 cm^{-1} y 1640 cm^{-1}. Este efecto se aprecia de manera más clara en el soporte Ti-Mg 20. Además, es posible apreciar una pequeña banda a 1434 cm^{-1}, la cual corresponde a la presencia de CO_3- fisisorbido. Los resultados de IR-TF indican que a medida que se incrementa el contenido de MgO en los óxidos mixtos de Al-Mg y Ti-Mg es mayor la presencia de agua fisisorbida, lo cual concuerda con algunos estudios previos [1,2], sin embargo, es importante señalar que los óxidos mixtos de Al-Mg son más sensibles a la hidratación que los soportes de óxidos mixtos de Ti-Mg.

B. Diffracción de Rayos X (DRX)

La Fig. 2 muestra los patrones de difracción para los soportes y catalizadores de NiMoW en estado óxido. Los patrones de difracción de los soportes Al-Mg (Fig. 2A) únicamente muestran dos señales débiles a 2θ = 37 y 46° correspondientes a γ-alúmina. Todos los soportes Al-Mg presentan patrones de difracción similares independientemente del contenido de MgO, mostrando una buena dispersión del MgO en la superficie de la alúmina. Estos resultados revelan que la γ-Al_2O_3 es la estructura cristalina principal y que la adición de hasta un 20 % en peso de MgO no afecta su estructura. Para la serie de soportes Ti-Mg (Fig. 2B), se observan picos a 2θ = 27°, 38°, y 54°, los cuales son característicos de la titania en fase anatasa [1]; así como un pico menos intenso a 2θ = 25° correspondiente a TiO_2 en fase rutilo; y finalmente un pico a aproximadamente 2θ = 42° asignado al MgO. Es posible observar algunas diferencias en los patrones de difracción ya que al incrementar el contenido de MgO las señales de TiO_2 disminuyen y las señales de MgO se incrementan. Por otro lado, ambas series de catalizadores NiMoW/Al-Mg (Fig. 2C) y NiMoW/Ti-Mg (Fig. 2D) muestran señales a 2θ = 25° y 27°, las cuales corresponden a MoO_3 [3]. Se puede apreciar cómo estas señales se intensifican a medida que se incrementa el porcentaje en peso de MgO en la serie de catalizadores NiMoW/Al-Mg; mientras que para la serie NiMoW/Ti-Mg se puede observar un efecto contrario. Al comparar los patrones de difracción de ambas series de catalizadores, la serie de

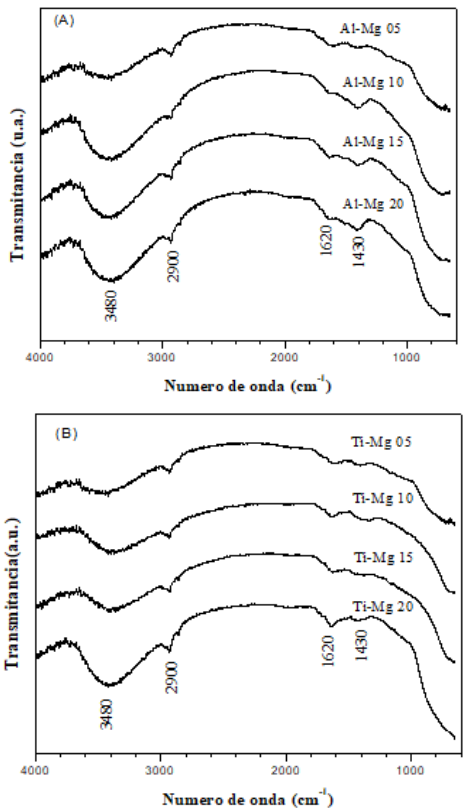


Fig. 1. Espectros IR-TF de los soportes de óxidos mixtos Al-Mg (A) y Ti-Mg (B).

catalizadores NiMoW/Ti-Mg presenta una estructura más cristalina debido a que las señales de difracción son más intensas y definidas.

C. Fisisorción de Nitrógeno

La Fig. 3 presenta las isotermas de adsorción-desorción de los soportes de óxidos mixtos. Se puede observar que, para todos los soportes, las isotermas de adsorción son de tipo IV (clasificación de la IUPAC). De la misma manera, para todos los soportes, se puede apreciar una histéresis tipo H2, característica de sólidos mesoporosos con poros de forma irregular (cuello de botella). Para la serie de soportes Al-Mg (Fig. 3A) es posible observar una disminución en el volumen de N_2 adsorbido a medida que se incrementa el porcentaje en peso de MgO, lo cual podría indicar el bloqueo de los poros en los soportes Al-Mg con alto contenido de MgO y probablemente esto se vea reflejado en una disminución del área superficial específica. De lo contrario, para la serie de soportes Ti-Mg (Fig. 3B), se puede observar un incremento en el volumen de N_2 adsorbido hasta un 15% en peso de MgO.

La distribución de tamaño de poro para los soportes y catalizadores sulfurados se muestra en la Fig. 4. Todos los soportes y catalizadores presentan una distribución de tamaño de poro en el intervalo de mesoporosidad. Sin embargo, en los soportes Ti-Mg (Fig. 4B) el intervalo de distribución de tamaño de poro es mayor con el aumento de contenido de MgO. Por otra parte, es importante destacar que el tamaño de poro disminuyó de manera significativa después de adicionar los

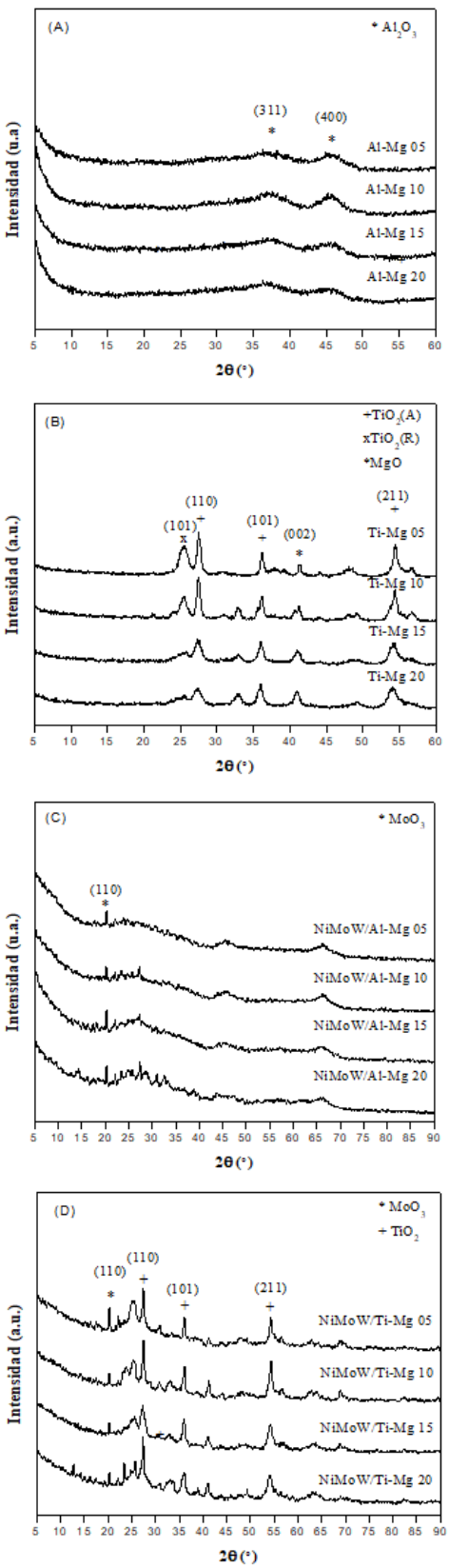


Figura 2. Patrones de DRX de los soportes de óxidos mixtos Al-Mg (A), Ti-Mg (B), catalizadores en estado óxido NiMoW/Al-Mg (C) y NiMoW/Ti-Mg (D).

metales al soporte, obteniendo un intervalo de 3.2-4.5 nm para todos los catalizadores. Sin embargo, se observa que para los catalizadores NiMoWS/Ti-Mg (Fig. 4D) existe una distribución bimodal con intervalos de 3.2-4.5 y 4.4-8.0 nm para los catalizadores NiMoWS/Ti-Mg 05 y NiMoWS/Ti-Mg 10, y de 3.2-4.5 y 4.4-10.0 nm para los catalizadores NiMoWS/Ti-Mg 15 y NiMoWS/Ti-Mg 20. Las principales propiedades texturales de los soportes de óxidos mixtos y catalizadores sulfurados son resumidas en la Tabla 1, donde es posible observar diferencias en el área superficial especifica (ASE) y diámetro de poro promedio (DPP) como una función del contenido de MgO. Para la serie Al-Mg, se observa una disminución del ASE con el incremento del contenido de MgO. Respecto al diámetro de poro promedio (DPP) existe una disminución en los soportes Al-Mg hasta un 15% de contenido de MgO. Por otra parte, se puede observar una gran disminución del ASE posterior a la impregnación de los metales. Además, el DPP de todos los catalizadores disminuyó a valores similares de 3.4 y 3.8 nm. Al comparar las propiedades texturales de los soportes Al-Mg y Ti-Mg, es posible notar que los soportes Al-Mg exhiben mayores ASE que los soportes Ti-Mg. En el caso de los catalizadores, estos presentan tamaños de poro similares y en el caso de los catalizadores NiMoWS/Ti-Mg, una distribución de tamaño de poro bimodal.

D. Espectroscopia de Reflectancia Difusa Ultravioleta Visible

La espectroscopia de RD UV-Vis fue aplicada para determinar las especies de Ni y Mo presentes en la superficie de los catalizadores trimetálicos NiMoW/Al-Mg y NiMoW/Ti-Mg en estado óxido en el intervalo de 200-1000 nm. En la Fig. 5A se muestran los espectros de los catalizadores NiMoW/Al-Mg, a través de los cuales se pueden determinar las especies de Molibdeno y Níquel presentes en la superficie de los catalizadores. La banda localizada a 241 nm normalmente está atribuida a especies de molibdeno en coordinación tetraédrica, mientras que la banda observada a 271 nm observada en los catalizadores NiMoW/Al-Mg con 5 y 15% de MgO se atribuye a especies Mo_7O_{24} [4]. La banda localizada alrededor de 320 nm, ha sido atribuida a enlaces Mo-O-Mo del MoO_3 con coordinación octaédrica [5]; está banda sólo fue observada en

Tabla 1. Resumen de las propiedades texturales de los soportes y catalizadores sulfurados.

Soporte	ASE (m^2/g)	DPP (nm)	Catalizador	ASE (m^2/g)	DPP (nm)
Al-Mg 05	230.2	4.6	**NiMoWS/Al-Mg 05**	31.9	3.4
Al-Mg 10	218.9	4.3	**NiMoWS/Al-Mg 10**	40.5	3.4
Al-Mg 15	217.7	3.1	**NiMoWS/Al-Mg 15**	20.4	3.8
Al-Mg 20	69.7	17.0	**NiMoWS/Al-Mg 20**	25.0	3.8
Ti-Mg 05	82.7	3.3	**NiMoWS/Ti-Mg 05**	40.2	3.4
Ti-Mg 10	51.9	8.0	**NiMoWS/Ti-Mg 10**	19.6	3.4
Ti-Mg 15	80.2	5.7	**NiMoWS/Ti-Mg 15**	24.6	3.4
Ti-Mg 20	109.1	6.5	**NiMoWS/Ti-Mg 20**	130.6	3.4

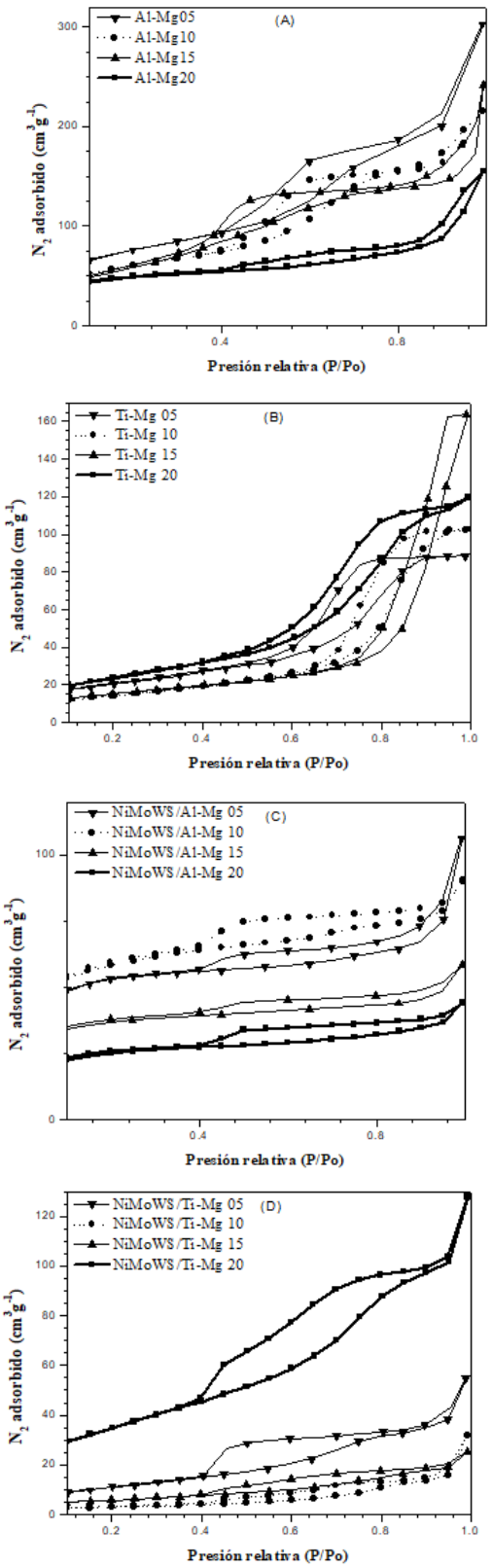


Figura 3. Isotermas de adsorción-desorción de los soportes de óxidos mixtos Al-Mg (A), Ti-Mg (B), catalizadores sulfurados NiMoW/Al-Mg (C) y NiMoW/Ti-Mg (D).

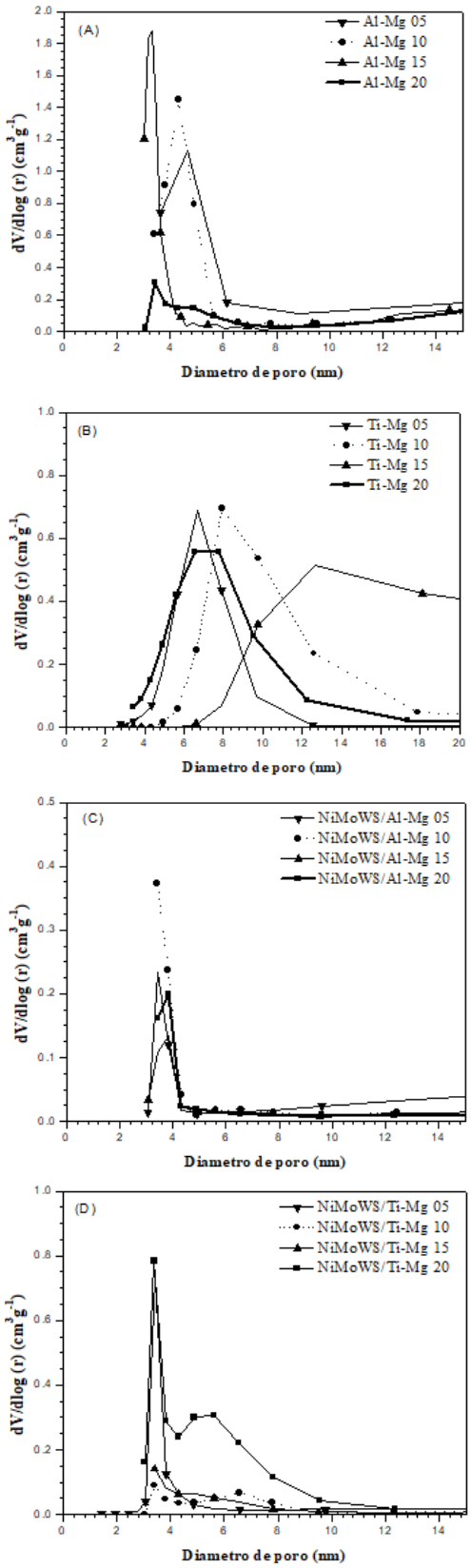


Figura 4. Distribución de tamaño de poro de los soportes de óxidos mixtos Al-Mg (A), Ti-Mg (B), catalizadores sulfurados NiMoW/Al-Mg (C) y NiMoW/Ti-Mg (D).

el catalizador NiMoW/Al-Mg 10. Además, se puede notar una disminución en el tamaño de las bandas con el aumento del contenido de MgO, esto puede indicar una mejora en la dispersión en las especies de molibdeno sobre el soporte. Por otro lado, las bandas localizadas entre 400-600 nm pueden ser atribuidas a especies de níquel con simetría tetraédrica u octaédrica. En este sentido, la banda observada a 407 nm corresponde a especies de Ni^{+2} en coordinación octaédrica mientras que las bandas a 569 nm y 594 nm corresponden a Ni^{+2} en coordinación tetraédrica [6]. Tomando en cuenta lo anterior, se ha reportado que especies de Ni^{+2} con simetría tetraédrica están asociadas a fuertes interacciones Ni-soporte y como consecuencia estas especies son difíciles de sulfurar lo que causa una disminución en la actividad catalítica [1]. Por otra parte, especies Ni^{+2} en coordinación octaédrica son asociadas a interacciones Ni-Mo [4]. De manera general, se puede observar que a medida que aumenta la cantidad de MgO en los catalizadores NiMoW/Al-Mg la intensidad de las bandas atribuidas a Ni^{+2} tetraédrico disminuye mientras que las bandas atribuidas a Ni^{+2} con simetría octaédrica se hacen más notorias, lo que concuerda con resultados previamente observados [1]. Debido a esto, para los catalizadores NiMoW/Al-Mg se esperaría una mejora en la actividad catalítica con el aumento del contenido de MgO hasta un 15%. Los espectros UV-Vis de los catalizadores NiMoW/Ti-Mg en estado óxido se muestran en la Fig. 5B. Las bandas en el intervalo de 200-400 nm pueden ser atribuidas a especies de molidbeno. Sin embargo, para catalizadores soportados en óxidos mixtos de Ti-Mg, estas bandas pueden traslaparse con las bandas atribuidas al TiO_2

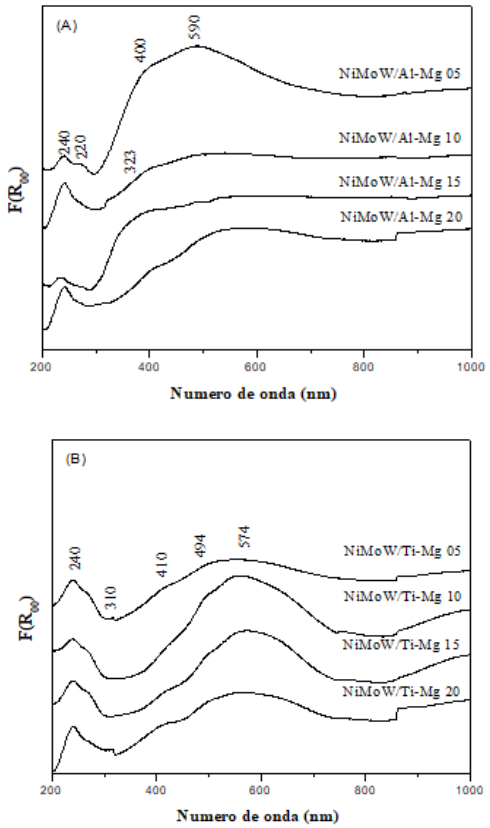


Figura 5. Espectros RD UV-Vis de los catalizadores en estado óxido NiMoW/Al-Mg (A) y NiMoW/Ti-Mg (B).

[7], por lo que únicamente se analizaron las bandas observadas en el intervalo de 400-800 nm para determinar las especies de Ni presentes en la superficie de los catalizadores. En este sentido se puede observar una banda a 416 nm, la cual se atribuye a especies de Ni^{+2} en coordinación octaédrica [4] y otra banda a 574 nm relacionada con la presencia de especies de Ni^{+2} en coordinación tetraédrica, indicando la existencia de una fuerte interacción Ni-soporte [7]. Por lo general se puede observar que para los catalizadores de NiMoW/Ti-Mg, la intensidad de las bandas atribuidas a las especies Ni^{+2} en coordinación tetraédrica son más notables con la adición de MgO. Esto pudiera corresponder a una disminución en la actividad catalítica durante la reacción de hidrodesulfuración debido a que las especies Ni^{+2} en coordinación tetraédrica tienen poca interacción con las fases activas de molibdeno y tungsteno.

E. Evaluación catalítica

La Tabla 2 resume los resultados de conversión de dibenzotiofeno, constante de velocidad de reacción y selectividad de los catalizadores bajo condiciones de estado estacionario después de 5 horas de reacción. Los productos principales observados durante la reacción fueron bifenilo y ciclohexilbenceno, sin embargo, también se detectó la presencia de cantidades pequeñas de tetrahidrodibenzotiofeno. A pesar de que la composición de los metales es idéntica en todos los catalizadores sulfurados es posible observar diferencias significativas en la actividad y selectividad como función del contenido de MgO para los catalizadores NiMoW soportados en óxidos mixtos de Al-Mg y Ti-Mg. La actividad más baja observada en ambas series de catalizadores NiMoWS/Al-Mg y NiMoWS/Ti-Mg fue en aquellos catalizadores con un 20% de contenido de MgO; mientras que la actividad más alta se obtuvo con un 10% en peso de MgO. El mismo comportamiento se observa en las constantes cinéticas. Es importante mencionar que la adición de hasta un 10% de contenido de MgO causa un incremento en la conversión, sin embargo, un incremento mayor causa una disminución en los niveles de actividad. Un efecto similar fue observado en catalizadores NiMoWS/Al-Ti-Mg y NiMo/Mg-Al [1,8]. Los resultados de caracterización mediante RD UV-vis (Fig. 5) mostraron la presencia de Mo y Ni con simétrica octaédrica con un pequeño aumento de contenido de MgO en los catalizadores, lo cual podría estar relacionado al incremento en la actividad durante la reacción. Por otra parte, los resultados de DRX mostraron una mayor presencia de MoO_3 en el catalizador NiMoWS/Al-Mg con alto contenido de MgO.

Mientras que los resultados de RD UV-vis mostraron la presencia de Ni^{+2} en simetría tetraédrica en el catalizador NiMoW/Ti-Mg a altos contenidos de MgO lo cual podría estar relacionado con la baja actividad observada. Otra observación importante es que los catalizadores soportados en óxidos mixtos de Al-Mg exhiben mejores actividades catalíticas en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno que los catalizadores soportados en óxidos mixtos de Ti-Mg. Además, la mayoría de los catalizadores NiMoWS/Al-Mg y NiMoWS/Ti-Mg

exhibieron una conversión más alta que el catalizador de referencia NiMoWS/Al-Ti.

Respecto a la selectividad de los catalizadores, tanto los catalizadores NiMoWS/Al-Mg como los NiMoWS/Ti-Mg favorecen principalmente la ruta de desulfuración directa (DDS). Sin embargo, el efecto del contenido de MgO sobre la selectividad es diferente en ambas series de catalizadores. Primeramente, en los catalizadores NiMoWS/Al-Mg se observa que a medida que se incrementa el contenido de MgO la selectividad hacia la ruta de DDS disminuye. Por lo contrario, para los catalizadores NiMoWS/Ti-Mg se observa que a medida que se incrementa el contenido de MgO la selectividad hacia la ruta de DDS se incrementa. Cabe resaltar que la selectividad es una característica muy importante, ya que algunos compuestos con hetero-átomos de azufre más complejos que el DBT, como por ejemplo el 4,6-dimetil-dibenzotiofeno tienden primeramente a reaccionar por la ruta de hidrogenación y finalmente desulfurarse. En este sentido es importante resaltar que los catalizadores NiMoWS/Al-Mg 20 y NiMoWS/Ti-Mg 10 podrían ser utilizados para la desulfuración de compuestos de azufre más complejos.

IV. Conclusiones

Se sintetizaron catalizadores a base de sulfuros de NiMoW soportados en óxidos mixtos de Al-Mg y Ti-Mg variando el porcentaje en peso de MgO con el objetivo de analizar el efecto del contenido de MgO en las propiedades estructurales, texturales, superficiales y catalíticas en la reacción de Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno.

Los resultados de las caracterizaciones mediante DRX, IR-TF, Fisisorción de N_2 y RD UV-vis revelaron que al incrementar el contenido de MgO en los catalizadores NiMoWS/Al-Mg no se modifica la estructura de los catalizadores; además se favorece la formación de MoO_3 y se obtienen especies de Ni y Mo principalmente en coordinación octaédrica. Sin embargo, disminuye el área superficial específica, así como se incrementa la presencia de agua fisisorbida.

Los resultados de las caracterizaciones mediante DRX, IR-TF, Fisisorción de N_2 y RD UV-vis revelaron que al incrementar el contenido de MgO en los catalizadores NiMoWS/Ti-Mg es posible lograr una mejor dispersión de las especies de Ni y Mo, principalmente tetraédricas para el Ni; sin embargo la presencia de agua fisisorbida es mayor.

La comparación de los propiedades estructurales, texturales y superficiales de los catalizadores indica que los catalizadores NiMoWS/Al-Mg presentan propiedades más adecuadas que los catalizadores NiMoWS/Ti-Mg; entre ellas, las especies de Mo y las de Ni se encuentran en la coordinación favorable para la reacción HDS. Lo anterior se vio reflejado en un mejor desempeño durante la reacción de HDS-DBT. El efecto del contenido de MgO en los catalizadores NiMoWS/Al-Mg y NiMoWS/Ti-Mg sobre la actividad catalítica durante la HDS-DBT, fue similar en ambas series de catalizadores, es decir, a medida que se incrementa el contenido de MgO hasta un 10%

Tabla 2. % de conversión de DBT, constante cinética y selectividad durante la reacción HDS.

Catalizador		%Conversión DBT	*k* ($x10^{-7}$ mol s^{-1} g^{-1})	$S_{HYD/DDS}$
NiMoWS/Al-Mg	**5**	52	7.91	0.05
NiMoWS/Al-Mg	**10**	68	11.01	0.91
NiMoWS/Al-Mg	**15**	66	10.32	0.20
NiMoWS/Al-Mg	**20**	40	7.51	0.48
NiMoWS/Ti-Mg	**5**	48	8.05	0.37
NiMoWS/Ti-Mg	**10**	64	10.87	0.37
NiMoWS/Ti-Mg	**15**	52	6.60	0.26
NiMoWS/Ti-Mg	**20**	47	8.37	0.07
NiMoWS/Al-Ti	**20**	46	7.82	0.04

en peso es posible lograr mayores conversiones de DBT. Respecto a la selectividad, todos los catalizadores favorecen la ruta de DDS, sin embargo, al igual que la actividad catalítica, la selectividad también se ve afectada por el contenido de MgO en los catalizadores, observándose un efecto inverso en ambas series de catalizadores. Finalmente, la mayoría de los catalizadores exhibieron un mejor desempeño durante la reacción de HDS-DBT que el catalizador de referencia NiMoWS/Al-Ti.

Referencias

[1] ME Cervantes-Gaxiola, M Arroyo-Albiter, R Maya-Yescas, JL Rico-Cerda, A Guevara-Lara, J Espino-Valencia, "Synthesis, characterization and catalytic activity during hydrodesulphurization of dibenzothiophene of NiMoW catalysts supported on AlTi mixed oxides modified with MgO," Fuel 100, 2012, pp. 57-65.

[2] D Solis, T Klimova, J Ramírez, T Coretez, "NiMo/Al2O3-MgO (x) catalysts: The effect of the prolonged exposure to ambient air on the textural and catalytic properties," Catalysis Today 98(1-2), 2004, pp. 99-108.

[3] P Priecel, D Kubika, L Tapek, Z Bastl, P Rynek, "The role of Ni species in the deoxygenation of rapeseed oil over NiMo-alumina catalysts," Applied Catalysis A: General 397(1-2), 2011, pp. 127-137.

[4] A Guevara-Lara, AE Cruz-Perez, Z Contreras-Valdez, J Mogica-Bentacourt, A Alvarez-Hernandez, M Vrinat,"Effect of Ni promoter in the oxide precursors of $MoS_2/MgO-Al_2O_3$ catalysts tested in dibenzothiophene hydrodesulphurization," Catalysis Today 149, 2010, pp. 288-294.

[5] L Wu, D Jiao, J an Wang, L Chen, F Cao, "The role of MgO in the formation of surface active phases of $CoMo/Al_2O_3$-MgO catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene," Catalysis Comunications 11, 2009, pp. 302-305.

[6] R Yang, X Li, J Wu, X Zhang, "Promotion effects of copper and lanthanum oxides on nickel/gamma-alumina catalyst in the hydrotreating of crude 2-ethylhexanol," Journal of Physical Chemistry C 113, 2009, pp. 17787-17794.

[7] AE Cruz Pérez, Y Jiménez Torrez, JJ Vleasco Alejo, TA Zepeda, DM Frías Márquez, MG Rivera Ruedas, S Fuentes, JN Díaz de León, "NiW/MgO-TiO_2 catalysts for dibenzothiophene hydrodesulfurization: Effect of preperation method," Catalysis Today 271, 2016, pp. 28-34.

[8] T Klimova, D Casados, J Ramírez, "New selective Mo and NiMo HDS cataysts supported on Al_2O_3-MgO (x) mixed oxides," Catalysis Today 43, 1998, pp. 135-146.

Producción de H_2 a partir de la reacción WGS empleando nanopartículas metálicas soportadas en CeO_2

*Mara X. Cordero-García, Elizabeth Salinas-Rodriguez, Sergio A. Gómez-Torres**
Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
Ciudad de México, México
*sgomez@xanum.uam.mx

***Resumen*— Se presenta la actividad de catalizadores con nanopartículas de Ag, Au y Cu soportadas en CeO_2 para la producción de H_2 a partir de la reacción de desplazamiento de gas de agua, bajo las siguientes condiciones de operación: S/C=2.8, GHSV= 19,000 h^{-1} y temperaturas entre 100 y 500 ºC. El soporte y los catalizadores se caracterizaron por difracción de rayos X, absorción atómica y reducción a temperatura programada; mientras que los cambios de las nanopartículas metálicas se evaluaron a partir de la banda del plasmón de superficie, observada en los espectros de reflectancia difusa en la región UV Vis. Los resultados muestran que las nanopartículas metálicas de Au y Cu soportadas en CeO_2 presentan un rendimiento a H_2 de 60%, mientras que el catalizador Ag/CeO_2 produce solo 10% de H_2. La conversión de CO de los catalizadores de Au y Cu fue 50 y 68%, respectivamente, mientras que la del catalizador de Ag/CeO_2 fue sólo de 15%.**

***Keywords*— : Catálisis; Hidrógeno; Nanopartículas Metálicas, Au, Cu, Ag; CeO_2; Water Gas Shift.**

I. INTRODUCCIÓN

Un tema de gran importancia para la comunidad científica, en términos energéticos, es la reducción del uso de combustibles fósiles y la adecuación a sistemas a nuevas tecnologías para la producción de energía limpia, debido a los problemas ocasionados por el calentamiento global y las altas emisiones de gases de efecto invernadero. El reformado de hidrocarburos es una de las principales fuentes de producción de H_2, el cual se considera como combustible potencial debido a su contenido energético [1]. Por esta razón, el reformado de hidrocarburos y la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS de sus siglas en inglés) se han investigado para la producción de H_2 y su uso potencial en membranas de electrolito polimérico (PEM-cells) [2]. La reacción de desplazamiento de gas de agua permite la producción de H_2 a partir de CO y vapor de agua.

$$CO_{(g)} + H_2O_{(v)} \leftrightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)}; \quad \Delta H_{298} = -48.1\ kJ/mol \tag{1}$$

Bajo condiciones industriales, esta reacción se lleva a cabo en una etapa a alta temperaturas (T > 500°C) seguida de otra a baja temperatura (T < 250°C) debido a restricciones termodinámicas. Se han reportado diversos catalizadores activos para esta reacción, por ejemplo, los catalizadores de Cu han sido de los más estudiados ya que son activos para la WGS a baja temperatura, logrando conversiones de CO hasta de 90% [3]. Existen reportes que indican que, en este caso, la reacción procede a través de un mecanismo tipo redox [4]. Por otro lado, Fu y col. (2003) fueron los primeros en reportar que los catalizadores Au/CeO_2 son también activos para la WGS a baja temperatura, con conversiones de CO cercanas a 100%. Liu y col. (2005), reportan que en catalizadores Au-Ag, la plata funge como activador de oxígeno, sin la necesidad de un soporte óxido. A partir de estos resultados se estableció que el tamaño de las nanopartículas es fundamental para oxidación de CO y para la producción de H_2 vía la WGS. Así, la naturaleza de catalizadores metálicos se ha explotado debido a su estabilidad en diferentes reacciones químicas, sobre todo en ambientes oxidantes [7]. Por otra parte, se ha promovido el uso soportes activos como CeO_2 con capacidades de almacenar O_2 y de oxidación-reducción [8,5]. Debido a esto, en este trabajo se presenta el efecto del tipo y tamaño de nanopartículas de Ag, Au y Cu soportadas en CeO_2 en la producción de H_2 por la reacción de desplazamiento de gas de agua

II. METODOLOGÍA

A. *Síntesis de catalizadores*

El soporte, CeO_2, se obtuvo por la oxidación del nitrato de cerio, Ce $(NO_3)_2$ (J.T. Baker). Los catalizadores M/CeO_2 (M = Ag, Au o Cu) se sintetizaron mediante el método de deposición-precipitación. Los precursores metálicos fueron $AgNO_3$ (99.999% Sigma-Aldrich): $HAuCl_4$ $3H_2O$ (99.999% Sigma-Aldrich) y $(CH_3COO)_2Cu$ H_2O (98% J. Baker). Se utilizaron los siguientes agentes precipitantes: NH_4OH para Au/CeO_2, Na_2CO_3 para Cu/CeO_2 y NaOH para Ag/CeO_2. La síntesis se realizó con soluciones acuosas de las sales precursoras con la concentración necesaria para obtener 2 % en peso de metal, manteniéndose a 80°C, para favorecer la solución de la sal de Au, y los nitratos de Ag y Cu. El pH se mantuvo entre 7 y 9 [9]. Los sólidos se filtraron, se secaron 12 h a 120°C y se calcinaron por 5 h a 400 °C en aire estático. Los catalizadores se caracterizaron por Absorción Atómica, Difracción de Rayos X, Reflectancia difusa en la región UV-Vis y reducción a temperatura programada.

[1]Se reconoce el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONAyT) por la beca otorgada para cursar el doctorado 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 Catálisis y Materiales Avanzados del Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica de la UAM-I por las facilidades otorgadas en la institución.

B. Actividad catalítica

La reacción de desplazamiento de gas de agua se llevó a cabo a bajo las siguientes condiciones de operación: una relación vapor combustible (S/C) de 2.8, velocidad espacial de GHSV = 19,000h^{-1}, correspondiente a 150mg de catalizador. La reacción se llevó a cabo en un micro-reactor tubular de cuarzo. Se utilizó una rampa de calentamiento de 2 °C/min, de 25 °C a 500 °C. La alimentación consistió en 50 cm^3/min de 1% mol de CO en N_2 y un flujo de H_2O de 0.085 cm^3/h, que se alimentó mediante una bomba de infusión con jeringa. El efluente del reactor se analizó en línea por cromatografía de gases (AGILENT 6890 N, con detectores TCD y FID acoplados a una columna capilar Carboxen 1006, de 30 m y 0.32 mm de diámetro).

III. Resultados y Discusión

Los resultados de absorción atómica indican los siguientes contenidos metálicos en % en peso: 2.2-Au/CeO_2; 3.1-Ag/CeO_2 y 1.4-Cu/CeO_2. Los patrones de DRX de los catalizadores sintetizados se presentan en la Fig. 1, se puede apreciar que la adición de Au, Ag o Cu no modifica la estructura de CeO_2. Únicamente se observa un ligero pico en la cara (111) de Au 38.7° para el catalizador de 2.2-Au/CeO_2 y la cara (111) de Ag en 38.5°, para el catalizado 3.1-Ag/CeO_2.

Por otro lado, de la caracterización por UV-Vis se busca interpretar los catalizadores a partir del plasmón de superficie (PS) que es la respuesta óptica que presentan las nanopartículas metálicas debido al movimiento de los electrones provocado por la excitación de luz incidente en el espectro visible (400-800 nm). La presencia de esta banda en los espectros UV-Vis es específica para cada metal y es una indicación directa de la presencia de nanopartículas metálicas [10]. En la Fig. 2, se presentan los espectros de reflectancia difusa en la región UV-Vis. Se observa la presencia del PS-Au en 554 nm para el catalizador 2.2-Au/CeO_2 antes de reacción, lo que confirma la presencia de nanopartículas Au^o. Los espectros de los catalizadores frescos 3.1-Ag/CeO_2 y 1.4-Cu/CeO_2 no muestran la banda del PS. Estos resultados indican que para que los catalizadores presenten especies metálicas durante la reacción, es necesario pretratarlos en H_2 previo a la reacción, a 400°C durante 1 hora.

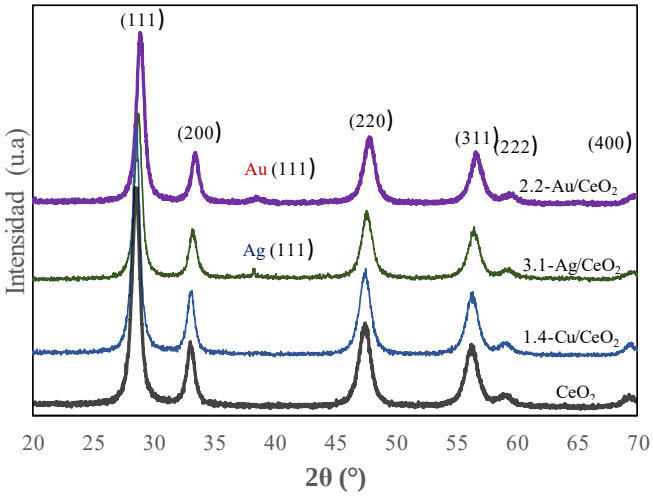


Fig. 1. Patrones DRX de los catalizadores sintetizados antes de reacción (frescos).

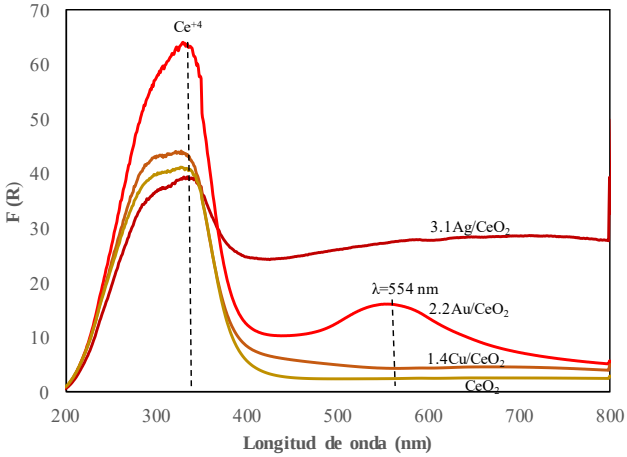


Fig. 2. Espectro UV-Vis para los catalizadores síntetizados antes de reacción (frescos).

La reducción a temperatura programada (H_2-TPR) de los catalizadores se llevó a cabo con el fin de comprender y caracterizar los cambios que ocurren bajo una atmósfera de reducción, y conocer el estado de los catalizadores después del pre tratamiento previo a la reacción. Además, posterior a la caracterización por H_2.TPR los catalizadores se analizaron nuevamente por DRX y UV-Vis. La presencia de las fases metálicas se observó por DRX sólo después de la reducción por H_2-TPR (Fig. 3). En los patrones de difracción de la Figura 3 pueden observarse también señales pequeñas de la cara (111) Au en 2θ = 39°, en 2θ = 38.5° para Ag y en 2θ = 43.24° y 2θ = 44.1° para Cu.

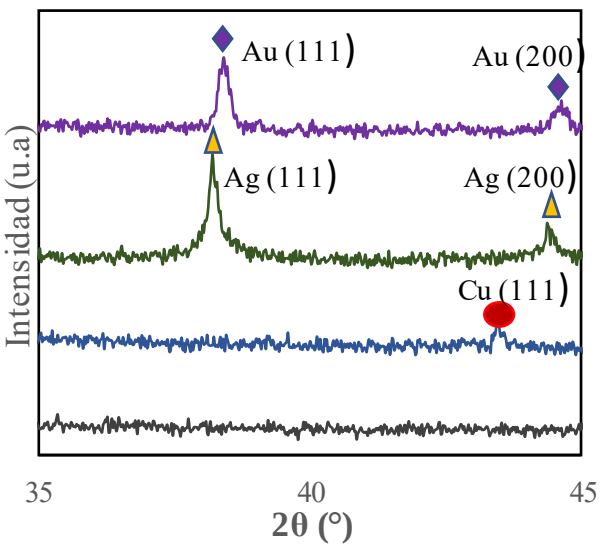


Fig. 3. Patrones DRX de los catalizadores síntetizados después H_2-TPR

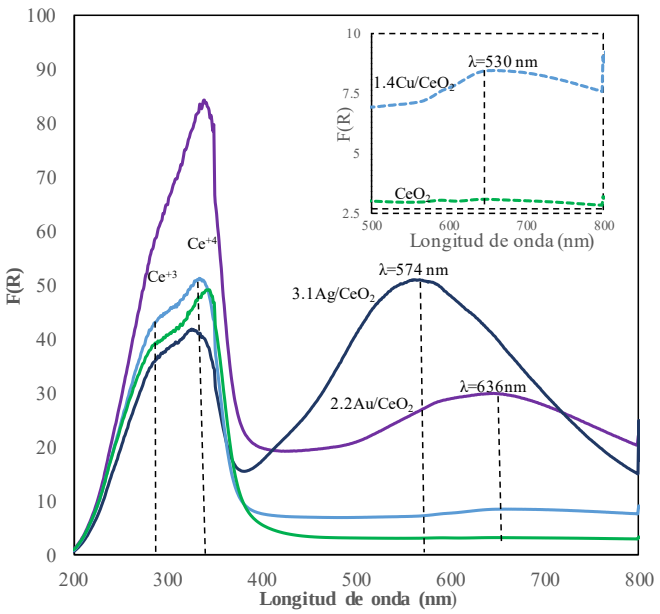


Fig. 4. Espectro UV-Vis para los catalizadores sintetizados después H_2-TPR.

Después de realizar H_2-TPR y medir nuevamente el espectro UV-vis, los 3 catalizadores muestran la banda del PS: Ag en 574 nm, Au con un corrimiento hacia el rojo de 82 nm respecto al catalizador fresco, esto debido a reducción y sinterizado de nanopartículas Auº [10]. Para el catalizador 1.4-Cu/CeO_2 se observa una banda ligera en 651 nm que se atribuye al PS-Cu [11].

Los patrones de reducción se muestran en la Fig. 5, en el caso del soporte CeO_2 se observan dos picos a baja temperatura (<500°C), los cuales han sido asignados a la desorción del oxígeno superficial, mientras que el pico de alta temperatura (>700°C), es asignado al oxígeno que se encuentra dentro de la red estructural de la CeO_2 [10].

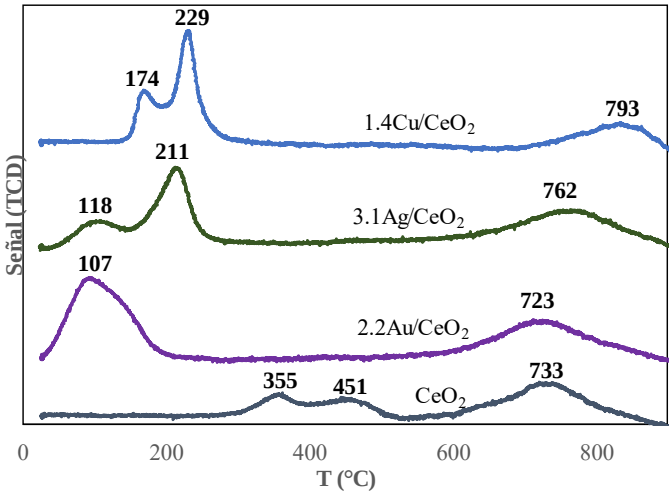


Fig. 5. Perfiles de H_2-TPR para los catalizadores Au, Ag y Cu soportados en CeO_2.

Para el catalizador de 2.2-Au/CeO_2, la presencia de Au provoca que el oxígeno de la red de la CeO_2 se reduzca a menor temperatura, es decir, el proceso de reducción de las especies $Au^{\delta+}$, y el oxígeno superficial de la CeO_2 se reducen de manera simultánea [12]. La reducción de las especies de Au se lleva acabo siguiendo la secuencia $Au^{+3} \rightarrow Au^{+1} \rightarrow Au^0$, sin embargo, si consideramos que parte del área corresponde a la CeO_2 superficial (59%), podemos inferir que el área restante equivale al consumo de H_2 directamente del Au, lo que corresponde a la reducción de 0.24%-p de especies de Au catiónico, es decir, que tenemos cerca del 2% de Au en estado metálico, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por UV-Vis, que indican que el catalizador de 2.2-Au/CeO_2 fresco presenta una banda de plasmón y como consecuencia nanopartículas Auº, es decir, un alto contenido de especies de Au^0, sin necesidad de pretratamiento. No obstante, para el catalizador de 1.4-Cu/CeO_2, se ha considerado que las especies de Cu permanecen dispersas como óxidos de cobre a bajos contenidos metálicos, así el primer pico de reducción se asocia a $Cu^{+2} \rightarrow Cu^{+}$ (174°C), mientras que el segundo a la reducción de $Cu^{+1} \rightarrow Cu^0$, las cuales tienen una fuerte interacción con el soporte CeO_2, de tal manera que, su reducción influye en la reductibilidad de las especies de Cu [13] y, por esta razón se observa un corrimiento en el último pico de reducción hasta 793°C . Los resultados de H_2-TPR se resumen en la Tabla 1, dónde además se presentan los diámetros de las nanopartículas de los catalizadores, los cuales se midieron en rayos X por el método de Rietveld, para los catalizadores frescos.

Para el catalizador de 3.1-Ag/CeO_2 se muestran 3 picos de reducción (Fig. 5), el pico de reducción de 118°C se atribuye a la reducción de especies de oxígeno absorbidas en la superficie de Ag, mientras que el pico de 200°C se atribuye directamente a la reducción del soporte, debido a que se relaciona el efecto de Ag como activador del oxígeno superficial de CeO_2, disociando fácilmente H_2, es decir, las nanopartículas de Ag promueven la reducción superficial de CeO_2 a baja temperatura. Estos resultados concuerdan con lo reportado en la Ref. [15]. Se observa entonces que, con la adición de metales, la reducción superficial de CeO_2 ocurre a

menor temperatura, debido a la disociación de H_2 sobre las nanopartículas, y entonces, los átomos de H interactúan directamente con el soporte, liberando oxígenos superficiales.

Los resultados de la actividad catalítica se resumen en la Fig. 6. Los catalizadores de Ag y Cu fueron sometidos previamente a un pretratamiento con una corriente de (5%H_2/N_2) durante 60 min, con el fin de obtener nanopartículas metálicas. La Fig. 4 muestra la conversión de CO para los catalizadores soportados en CeO_2. Se puede observar que el catalizador 3.1-Ag/CeO_2, en estado metálico, es inactivo para WGS, aún y cuando se ha demostrado que las especies de Ag_n^+ son activas para la oxidación de CO [16]. El consumo de H_2 es coherente con el orden de actividad, lo que indica que el rendimiento catalítico está relacionado con la cantidad de especies de oxígeno activo.

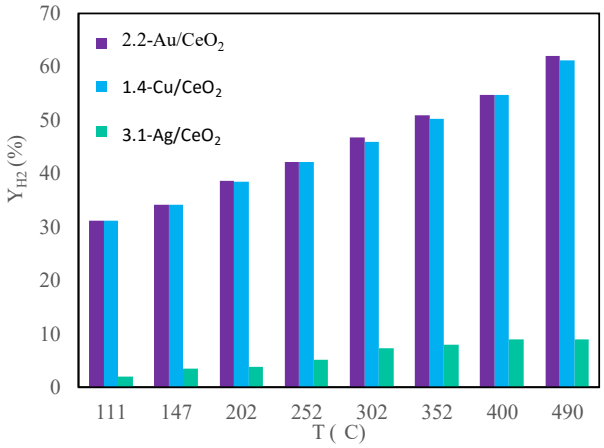


Fig. 7. Rendimiento de H2 con respecto a la temperatura usando los

Muestra	dp (nm)[a]	Pico 1 (T, °C)	Consumo de H_2 (µmol/gcat)	Pico 2 (T, °C)	Consumo de H_2 (µmol/gcat)	Pico 3 (T, °C)	Consumo de H_2 (µmol/gcat)	PS -UV-Vis (λmáx, nm)	Relación $A_{UV\text{-}Vis}/A_{TPR}$
CeO_2	16.4	355	4.3	451	4.19	733	13.36		
2.2 Au	10.1	107	20.30			723	18.85	636	0.036
1.4 Cu	14.6	174	5.83	229	11.21	793	7.77	651	0.002
3.1 Ag	7.5	118	6.30	211	11.06	762	13.77	574	0.297

catalizadores a) 2.2-Au/CeO_2, b) 1.4-Au/CeO_2, c) 3.1-Ag/CeO_2.

Se observa que, el catalizador 2.2-Au/ CeO_2 logra una conversión de CO de 68 %, mientras que el catalizador de Cu alcanza 51.5% ambos evaluados a GHSV = 19,000 h^{-1}. El hecho de que el catalizador de 2.2-Au/ CeO_2 sea más activo se atribuye a que el tamaño de las nanopartículas de Au hace que sean catalíticamente más activas que las especies de Cu^{2+}. Es decir, la reacción ocurre en dos sitios diferentes, la fase metálica (Au) en el caso de 2.2-Au/ CeO_2 y en las especies activas (Cu) para 2-Cu/ CeO_2, los cuales son los responsables de la adsorción y activación de CO, mientras que se reduce el soporte CeO_2, incrementando así las vacantes de oxígeno según se produce CO_2 e H_2 [17].

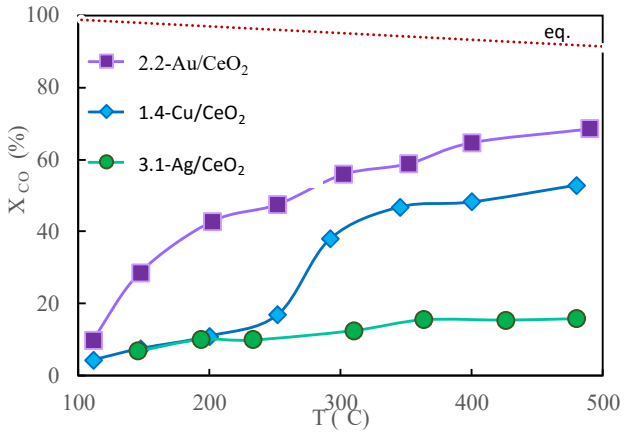


Fig. 6 Conversión del CO con respecto a la temperatura usando los catalizadores a) 2.2-Au/CeO_2, b) 1.4-Au/CeO_2, c) 3.1-Ag/CeO_2.

El mayor rendimiento de H_2 (Y_{H2}) con base en la alimentación (Fig.7), se obtuvo con los catalizadores de Au y Cu, siendo del mismo orden, esto sugiere que existe una relación entre la actividad de ambos metales cuando están soportados CeO_2. Este resultado concuerda con el presentado por Rodríguez y col. (2007), en donde catalizadores de Au y Cu soportados en CeO_2 y ZnO, presentan actividad catalítica semejante. Esto debido a que tanto las nanopartículas de Au y las especies de Cu son precursoras en la WGS, y por lo tanto catalíticamente productoras de H_2.

IV. Conclusiones

El catalizador de 2.2 -Au/CeO_2 fue el más activo para la conversión de CO y la producción de H_2, mientras que el catalizador de Cu también resultó activo, sin embargo, su actividad no se relaciona con la presencia de nanopartículas metálicas sino con las especies de Cu^{+2}, para la producción de H_2 siendo casi similar al catalizador 2.2-Au/ CeO_2. Las nanopartículas metálicas de plata soportadas en CeO_2 resultan inactivas para la producción de H_2 vía la WGS, ya que presentan baja eficiencia para adsorber y activar las moléculas de CO.

Referencias

[1] N. Pavlos, and A. Poullikkas. "A comparative overview of hydrogen production processes." Renewable and sustainable energy reviews, vol 67, pp. 597-611, 2017.

[2] M. Dresselhaus, G. Crabtree, and M. Buchanan. Basic research needs for the hydrogen economy. Technical report, Argonne National Laboratory,

Basic Energy Sciences, US DOE, http://www. sc. doe. gov/bes/hydrogen. pdf, 2003.

[3] Y. Li, F. Qi, and M. Flytzani-Stephanopoulos. "Low-temperature water-gas shift reaction over Cu-and Ni-loaded cerium oxide catalysts." Applied Catalysis B: Environmental vol. 27.3 pp. 179-191, 2000.

[4] J. Barbier, and D. Duprez. "Steam effects in three-way catalysis." Applied Catalysis B: Environmental vol. 4.2-3 , pp. 105-140, 1994.

[5] F. Qi, et al. "Gold–ceria catalysts for low-temperature water-gas shift reaction." Chemical Engineering Journal vol. 93.1, pp. 41-53, 2003.

[6] J.H Liu, et al. "Synergistic effect in an Au− Ag alloy nanocatalyst: CO oxidation." The Journal of Physical Chemistry B , vol. 109.1 , pp. 40-43, 2005.

[7] C.G. Freyschlag, and R.J. Madix. "Precious metal magic: catalytic wizardry." Materials Today, vol. 14.4, pp. 134-142, 2011.

[8] A. Trovarelli. Catalysis by ceria and related materials. Vol. 2. World Scientific, 2002.

[9] M. Haruta, et al. "Low-temperature oxidation of CO over gold supported on TiO2, α-Fe2O3, and Co3O4." Journal of Catalysis vol. 144.1, pp. 175-192, 1993.

[10] S. Eustis, and M.A. El-Sayed. "Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes." Chemical society reviews, vol. 35.3 , pp. 209-217, 2006.

[11] A.H. Iglesias, et al. "Structural and thermal properties of Co–Cu–Fe hydrotalcite-like compounds." Journal of Solid State Chemistry, vol. 178.1, pp. 142-152, 2005.

[12] J.A Hernández, et al. "Insight into the deactivation of Au/CeO2 catalysts studied by in situ spectroscopy during the CO-PROX reaction." ACS Catalysis, vol. 5.7 , pp. 4003-4012, 2015.

[13] L.J. Liu, Z.J Yao, Y. Deng, F. Gao, B. Liu, B. Dong, L. "Morphology and crystal-plane effects of nanoscale ceriaon the activity of CuO/CeO2for NO reduction by CO".Chem Cat Chem, vol. 3, pp. 978–989, 2011.

[14] S. Liu, X. Wu, W. Liu, W. Chen, R. Ran, M. Li, M., & D. Weng,. "Soot oxidation over CeO2 and Ag/CeO2: Factors determining the catalyst activity and stability during reaction". Journal of catalysis, vol. 337, pp. 188-198, 2016.

[15] Zhang, J., Li, Y., Zhang, Y., Chen, M., Wang, L., Zhang, C., & He, H. "Effect of support on the activity of Ag-based catalysts for formaldehyde oxidation". Scientific reports, vol. 5, pp. 12950, 2015.

[16] S. Chang, et al. "Shape-dependent interplay between oxygen vacancies and Ag–CeO2 interaction in Ag/CeO2 catalysts and their influence on the catalytic activity." Journal of catalysis, vol. 293, pp. 195-204, 2012.

[17] P. Panagiotopoulou, and D. I. Kondarides. "Effect of the nature of the support on the catalytic performance of noble metal catalysts for the water–gas shift reaction." Catalysis Today ,vol.112.1-4, pp. 49-52, 2006.

[18] Rodriguez, Jose A., et al. "Water Gas Shift Reaction on Cu and Au Nanoparticles Supported on CeO2 (111) and ZnO (000ㄱ): Intrinsic Activity and Importance of Support Interactions." Angewandte Chemie International Edition, vol. 46.8, pp. 1329-1332, 2007.

Construcción y evaluación de un sistema de refrigeración solar por compresión

Manuel Alejandro Rodríguez Chávez, Adolfo Parra Caro, Melitón Estrada Jaramillo
Ingeniería en Energía
Universidad de la Ciénega del Estado de Michoacán de Ocampo
Sahuayo, México
alejandro.chavez.19.97@gmail.com, adolfoparracaro8@gmail.com, mestrada@ucienegam.edu.mx

Resumen.
En este trabajo se presenta la construcción y evaluación del desempeño de un sistema de refrigeración por compresión solar, es decir que utiliza energía del sol como fuente de energía primaria. El refrigerador se compone de un compresor, condensador, válvula de estrangulamiento, evaporador, cámara de refrigeración, inversor de corriente, banco de baterías, controlador de cargas y paneles fotovoltaicos. Se hicieron dos pruebas; una se realizó manteniendo el compresor funcionando durante 60 minutos, la otra se realizó en intervalos de 15 minutos, es decir que durante una hora el compresor funcionaba cada 15 minutos y posteriormente 15 minutos sin accionarse. Se determinan los perfiles de temperatura del Evaporador, Condensador y Cámara de enfriamiento, además se obtiene el COP de Carnot para cada prueba, con esto se presentan los comportamientos de los equipos y sus posibles mejoras.

Keywords-Refrigeración, Solar, Termodinamica, COP, costrucción.

I. INTRODUCCIÓN.

Actualmente, las energías renovables se han convertido en excitantes temas de estudio y de desarrollo tecnológico para sustituir a las tecnologías que utilizan combustibles fósiles, en particular, el desarrollo de celdas fotovoltaicas, útiles para convertir la energía solar en energía eléctrica y abastecer los hogares. Sin embargo su implementación esta recién iniciando, ya que se conoce, que del total de viviendas habitadas en México, solo el 0.25% utilizan como fuente alternativa la energía solar [1].

En el Estado de Michoacán existen zonas rurales que generalmente no cuentan con todos los servicios básicos como son la energía eléctrica, el gas LP, drenaje y agua potable. Al no contar con estos servicios las personas no tienen un medio para refrigerar sus alimentos, lo que ocasiona la descomposición de los alimentos. Existen alternativas viables para satisfacer esta necesidad, como la utilización de un sistema de refrigeración solar por compresión para mantener frescos los alimentos [2]. Esta tecnología emplea un arreglo mecánico de un circuito cerrado que utilizando los cambios de presiones altas y bajas provocan flujos de calor que se puede aprovechar a través de un evaporador [3], en general, se puede resumir como la producción de bajas temperaturas utilizando como fuente de energía al sol; además, es más accesible para las personas con pocos recursos económicos, por el solo hecho de que su refrigerador está conectado a un panel solar y no es necesario estar utilizando energía eléctrica proveniente de la red del proveedor.

II. METODOLOGIA.

A. Construcción del sistema de refrigeración.

Para la construcción del sistema de refrigeración por compresión solar, se consideran los elementos fundamentales: el compresor, el condensador, la válvula de estrangulamiento, el evaporador y la cámara de refrigeración. De manera general se utilizó materiales como, tubería de cobre de ¼, válvula de estrangulamiento, alambre galvanizado, soldadura de plata y de bronce, evaporador, ruedas, ángulo de metal, compresor, filtro, tornillos, madera. De manera particular se reutilizó un compresor de ¼ HP de otro sistema de refrigeración, para el condensador se utilizó la tubería de un ¼ de diámetro nominal doblada en forma de zigzag, además de soldar el alambre galvanizado para aumentar el área de transferencia de calor como se muestra en la Fig. 1 (A), a la salida del condensador se le soldó un filtro, de la salida del filtro se soldó el tubo capilar hasta la entrada del evaporador. El evaporador igual que el compresor fue reutilizado de otro equipo. La base del refrigerador fue construido con perfiles de metal para colocar el condensador y se puede ver en la Fig. 1-(B); la cámara de refrigeración fue construida totalmente de madera con un volumen interno de 5 pies^2 y se muestra en la Fig. 1 (C) y aislada con polietileno, como se muestra en la Fig. 1 (D).

B. Evaluación del sistema de refrigeracion solar.

Se realizaron dos pruebas para el análisis del sistema, la primera fue monitoreada durante una hora con el compresor accionado (P60) de manera ininterrumpida y con recolección de datos a cada 5 minutos. La segunda prueba igualmente fue monitorio durante una hora consecutiva con intervalos de cada 15 minutos accionado el compresor y 15 minutos sin funcionar (P15), con recolección de datos de cada 2 minutos. Se utilizaron termopares tipo J para la medición de las temperaturas distribuidos por el equipo como se muestra en la fig 2.

Fig. 1. Construcción del Sistema de refrigeración.

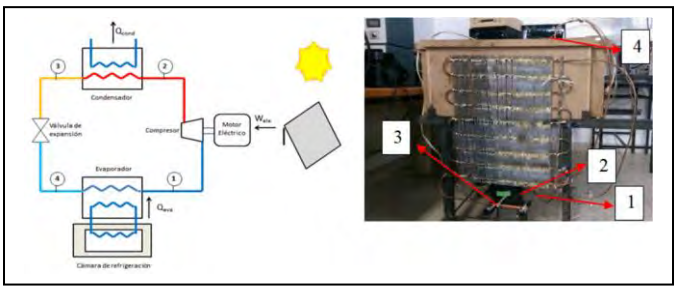


Fig. 2. Acomodo de los termopares y el refrigerador.

Los termopares se identifican de la siguiente manera: T1 temperatura en la entrada del compresor, T2 temperatura salida del compresor, T3 temperatura salida del condensador filtro, T4 temperatura entrada del evaporador, Tc temperatura de la caja y Ta temperatura del ambiente. Utilizando los gradientes de temperatura, se determinó el coeficiente de operación (COP_{Carnot}) para cada prueba, el COP_{Carnot} se estima de la siguiente manera [4]:

$$COP_{Carnot} = \frac{T_{caliente}}{T_{caliente} - T_{Fria}} \quad (1)$$

III. Resultados.

En la Fig. 3 se muestra el sistema de refrigeración solar terminado, ahí se identifican los diferentes componentes que lo conforman en correlación con los siguientes números: 1 Compresor, 2 Condensador, 3 Válvula de estrangulamiento, 4 Evaporador, 5 Cámara de refrigeración, 6 Inversor de corriente, 7 Banco de baterías, 8 Controlador de cargas, Paneles fotovoltaicos.

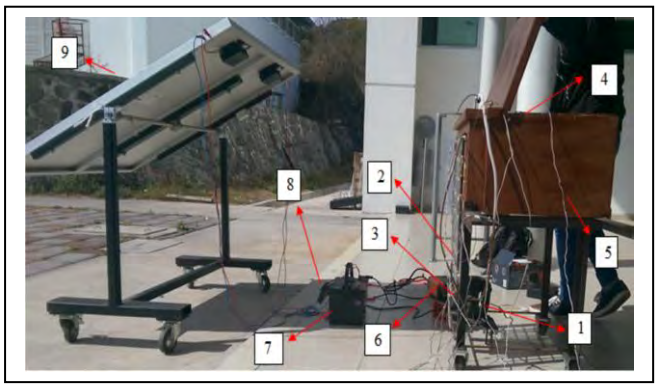


Fig. 3. Sistema de refrigeración solar

Por otro lado la Fig. 4, muestra los comportamientos de las temperaturas en función del tiempo de las dos pruebas, para la prueba P60 se alcanza un rango de temperatura de -1°C hasta de 4°C en el periodo de operación del compresor; para la P15 el rango de temperatura está entre -2°C y 3°C durante el funcionamiento del compresor.

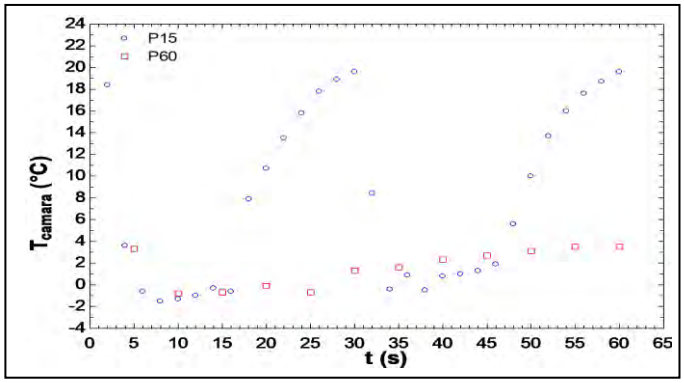


Fig. 4. Perfiles de temperatura dentro de la cámara de refrigeración de las P60 y P15.

En la Fig. 5 se presentan la temperatura promedio en el condensador para cada prueba; en la prueba P60 se tiene un rango de operación con una temperatura mínima de 27°C y una temperatura máxima de 52°C; mientras que en la prueba P60 tiene una temperatura mínima de 37 °C y una máxima de 55°C. En la Fig. 6, presenta la temperatura promedio en el evaporador para cada prueba; la prueba P60 muestra que en el minuto 5 logra tener su punto más bajo de -11°C y posteriormente termina la prueba con incremento de 15°C. En la P15 llega tiene su temperatura más baja de -12° y su incremento de temperatura es 28°C. La Fig. 7 presenta el COP_{Carnot} para las dos pruebas, se puede observar que el comportamiento en las dos pruebas es similar cuando el compresor está en funcionamiento, Para la P15 está entre 10-12 y para la P60 oscila entre 11-14.

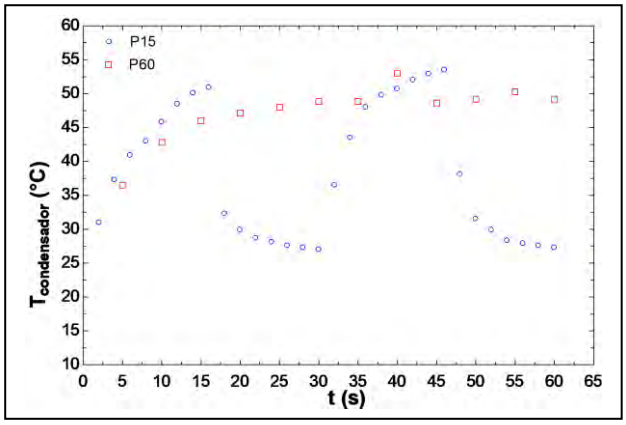


Fig. 5. Perfiles de temperatura promedio en el condensador de las P60 y P15.

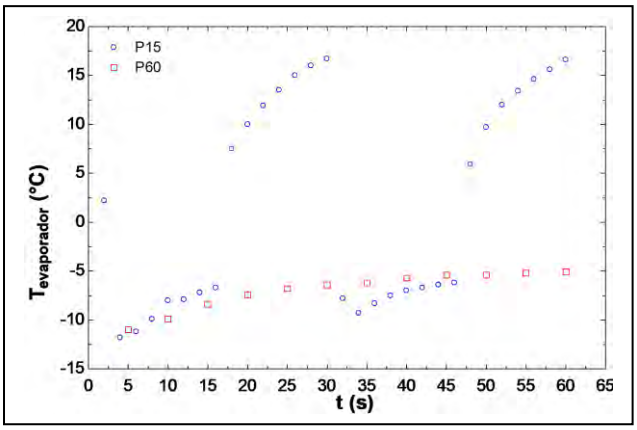


Fig. 6. Perfiles de temperatura del evaporador de las P60 y P15.

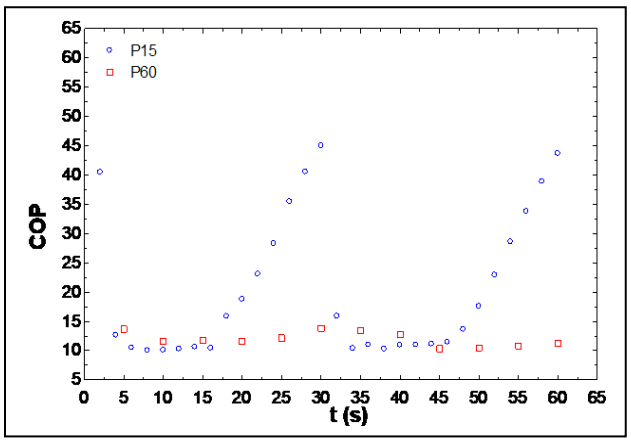


Fig. 7. Coeficiente de operación (COP_{Carnot}) para las P15 y P60.

IV. Conclusión.

En este trabajo se presentaron los materiales y algunos de los elementos construidos que permitieron el desarrollo de un sistema de refrigeración solar, asimismo se presentaron los perfiles de temperaturas del condensador, evaporador y cámara de refrigeración para las dos pruebas realizadas, este análisis deja ver la necesidad de mejorar el aislamiento en la caja, debido a que cuando deja de operar el compresor, hay un incremento importante de las temperaturas tanto de la cámara como en el evaporador el cual está contenido en el interior de esta. En el caso del COP_{Carnot} se tiene un comportamiento equivalente para las dos pruebas cuando el compresor está en operación. Finalmente se demuestra que aunque el sistema tiene algunas áreas para mejorar, funciona y es posible implementarlo.

Referencias

[1] SENER, CONUEE e INEGI, "Encuesta nacional sobre consumo de energéticos en viviendas Particulares (ENCEVI)", www.inegi.org.mx, 2018.

[2] A. J. Alazazmeh y E. M. Mokheimer, "Review of Solar Cooling Technologies", Journal Applied Mechanic Engineering Vol. 4, No 5, 2015, pp.1-15.

[3] IIT Kharagpur, "40 Lessons on refrigeration and air conditioning", Training Material. India,2008.

[4] K. Wark y D.Richard, "Termodinámica", McGraw-Hill,2001.

Comparación de los productos de combustión del carbón mineral de varios países

M.A. Hernández Flores*, G. Jarquin López, J.L. López Tello Plaza
Sección de Estudios de Posgrado e Investigación
ESIME Culhuacán
Ciudad de México, México
*migherflor@hotmail.com

G. Polupan
Sección de Estudios de Posgrado e Investigación
ESIME Zacatenco
Ciudad de México, México

***Resumen*— La energía eléctrica es muy importante en la vida diaria en todo el mundo. No obstante, para su generación se utiliza principalmente la combustión de combustibles fósiles como el carbón mineral. La quema de combustibles fósiles tiene como consecuencia la emisión de gases contaminantes que son los causantes del efecto invernadero. Ante esta situación, las naciones del mundo han firmado el Acuerdo de París en el cual se comprometen a reducir la emisión de dichos gases. El objetivo de este trabajo es comparar el poder calorífico inferior de carbones minerales de Australia, Colombia, Estados Unidos y México, así como calcular y comparar los volúmenes de los diferentes gases producto de la combustión, entre ellos, la humedad y la concentración de cenizas por medio de una metodología basada en relaciones estequiométricas y propiedades de diferentes compuestos. Los resultados indican que el carbón estadounidense tiene el mayor poder calorífico inferior y la menor emisión de gases contaminantes; en cambio, el carbón mexicano es el que tiene el menor poder calorífico inferior y la mayor emisión de gases contaminantes.**

Keywords*— *Combustión, Carbón Mineral, Gases Contaminantes, Cenizas, Generadores de Vapor.

I. Introducción

La electricidad es un factor trascendental para la economía de cualquier país en el mundo. A pesar de que las energías renovables o "verdes" están tomando auge en todo el mundo, todavía los combustibles fósiles son la fuente número uno en la generación de energía eléctrica.

El cambio climático es un problema que concierne a todos los países del mundo y es una consecuencia de la emisión de gases de efecto invernadero. Para resolver esta problemática, en 2016 se ha firmado el Acuerdo de París en el cual los países participantes se comprometen a reducir la emisión de gases de efecto invernadero, entre ellos están México, Australia, Estados Unidos y Colombia [1].

El carbón es un mineral heterogéneo que está constituido principalmente por carbón, hidrogeno y oxígeno, con cantidades pequeñas de azufre, nitrógeno y cenizas. Se caracteriza por tener un poder calorífico pequeño a comparación de otros combustibles [2].

La composición química del carbón mineral que se utiliza para la generación de electricidad no es constante en el mundo, es decir, los porcentajes de los elementos químicos que componen al carbón varían de un lugar a otro.

La presente investigación compara el poder calorífico inferior de carbones minerales de diferentes países. Posteriormente, compara los diferentes volúmenes de los gases productos de combustión por unidad de energía liberada al ser quemados con el volumen mínimo de aire necesario incluyendo la humedad y la concentración de cenizas.

II. Método

Para el cálculo del poder calorífico inferior de un combustible sólido es [3, 4]:

$$PCI = 0.338C + 1.025H + 0.1085(O - S) - 0.025W \quad (1)$$

Donde:

PCI = Poder calorífico inferior del combustible [MJ/kg].

C = Porcentaje de carbono en la composición del combustible [%].

S = Porcentaje de azufre en la composición del combustible [%].

H = Porcentaje de hidrógeno en la composición del combustible [%].

O = Porcentaje de oxígeno en la composición del combustible [%].

W = Porcentaje de humedad en la composición del combustible [%].

Para el cálculo de los volúmenes de los gases de la combustión de combustibles sólidos se utilizaron las siguientes ecuaciones [3, 4]:

$$V^0 = 0.0889(C+0.375S) + 0.265H - 0.033O \quad (2)$$

Donde:

V^0 = Volumen de aire por kilogramo de combustible [m^3/kg].

$$V_{RO_2} = 1.86\left(\frac{C+0.375S}{100}\right) \quad (3)$$

Donde:

V_{RO_2} = Volumen de los gases triatómicos o contaminantes en los gases de combustión por kilogramo de combustible [m³/kg].

$$V_{N_2}^0 = 0.79V^0 + 0.8\left(\frac{N}{100}\right) \quad (4)$$

Donde:

$V_{N_2}^0$ = Volumen del nitrógeno en los gases de la combustión por kilogramo de combustible [m³/kg].

N = Porcentaje de nitrógeno en la composición del combustible [%].

$$V_{H_2O}^0 = 0.111H + 0.0124W + 0.0161V^0 \quad (5)$$

Donde:

$V_{H_2O}^0$ = Volumen del vapor de agua en los gases de la combustión por kilogramo de combustible [m³/kg].

Para el cálculo de la concentración de las cenizas se utiliza la siguiente ecuación [3, 4]:

$$\mu_{cen} = \frac{Z}{100\left(1 - \frac{Z}{100} + 1.306\ V^0\right)} \quad (6)$$

Donde:

μ_{cen} = Concentración de cenizas en los gases de combustión [kg/kg].

Z = Porcentaje de cenizas en el combustible [%].

Para obtener el volumen de cualquier gas de la combustión por unidad de energía liberada, así como la concentración de cenizas por unidad de energía liberada se divide el volumen del gas (o concentración) por kilogramo de combustible por el poder calorífico inferior del combustible.

III. Resultados

El poder calorífico inferior (PCI) para cada tipo de carbón mineral se muestra en la Fig. 1. El carbón de los Estados Unidos es el que tiene el mayor poder calorífico inferior, en cambio, el carbón de México es el que tiene el menor poder calorífico inferior. La diferencia radica principalmente en la cantidad de ceniza que contiene cada carbón ya que ésta no aporta ninguna energía cuando se quema el combustible.

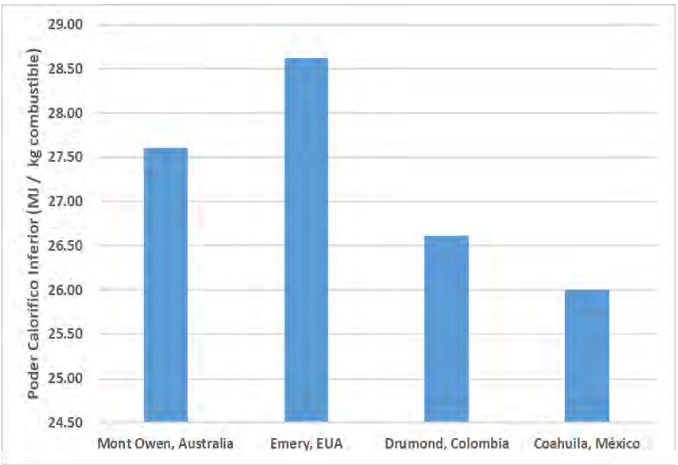


Fig. 1. Poder calorífico inferior de diferentes carbones minerales.

La concentración de cenizas por unidad de energía liberada para cada tipo de carbón se presenta en la Fig. 2. Los carbones minerales de Colombia y México son los que generan la mayor cantidad de cenizas mientras que los carbones de Australia y Estados Unidos producen la menor. Esto se debe principalmente a la diferencia de cenizas en su composición másica. Este resultado sustenta lo que se muestra en la Fig. 1.

El volumen de vapor de agua por unidad de energía liberada para cada tipo de carbón se presenta en la Fig. 3. Los carbones minerales de Australia, Estados Unidos y Colombia tienen volúmenes similares debido a que tienen aproximadamente la misma proporción de hidrógeno y de agua en su composición. El carbón de México tiene una menor proporción de hidrógeno y de agua en su composición, por ende, se produce un menor volumen de hidrógeno.

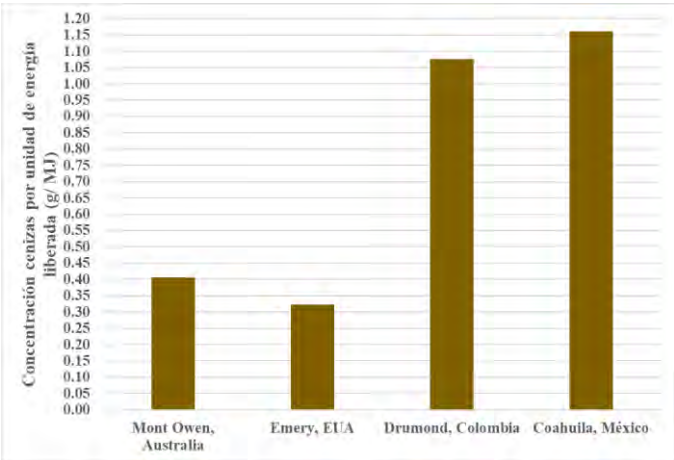


Fig. 2. Concentración de cenizas por unidad de energía liberada.

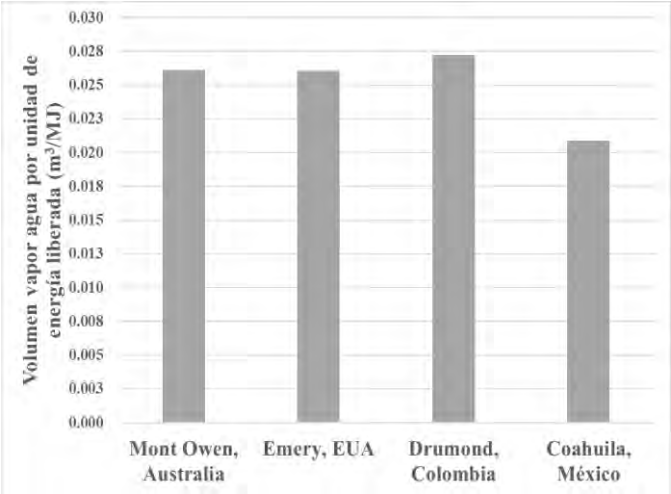


Fig. 3. Volumen de vapor de agua por unidad de energía liberada.

El volumen de nitrógeno por unidad de energía liberada para cada tipo de carbón se presenta en la Fig. 4. El carbón de México es el que genera el mayor volumen de nitrógeno, mientras que el de Estados Unidos es el que produce la menor cantidad. El volumen de nitrógeno es un indicador indirecto de la cantidad de aire que es necesario para generar una unidad de energía, el PCI relativamente menor del carbón mexicano demanda una mayor cantidad de aire para producir la misma energía que los demás combustibles.

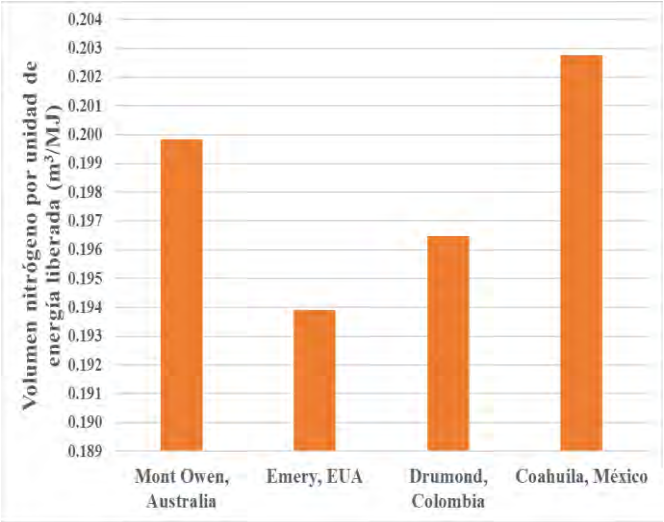


Fig. 4. Volumen de nitrógeno por unidad de energía liberada.

El volumen de los gases contaminantes por unidad de energía liberada para cada tipo de carbón se presenta en la Fig. 5. El carbón estadounidense es el que genera la menor cantidad de gases contaminantes mientras que el mexicano es el que genera la mayor cantidad.

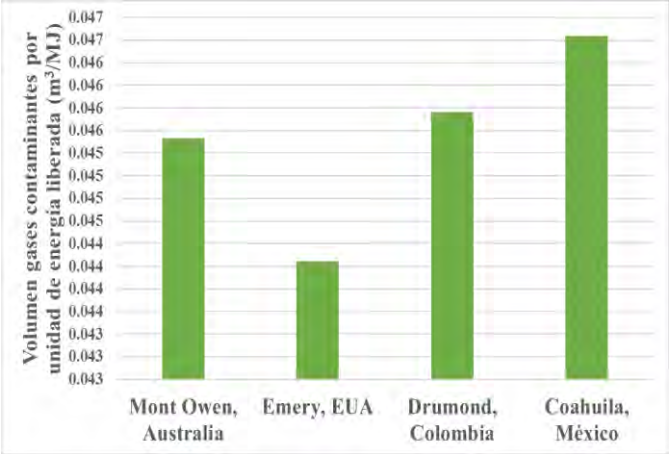


Fig. 5. Volumen de gases contaminantes por unidad de energía liberada.

De manera similar a la Fig. 4, la demanda mayor de aire para liberar la misma cantidad de energía del carbón mexicano tiene como consecuencia una mayor emisión de gases contaminantes.

IV. Conclusiones

Las cenizas son el principal factor para decidir si un carbón mineral es de buena calidad o no ya que estas afectan el poder calorífico inferior del mismo.

El volumen de nitrógeno es una medida indirecta del aire ocupado en la combustión ya que este prácticamente no reacciona durante la combustión.

Un carbón mineral con un bajo poder calorífico inferior requiere una mayor cantidad de aire para generar una cantidad fija de energía.

El carbón mexicano es de menor calidad comparado con el de Estados Unidos, Australia y Colombia.

El carbón mexicano emite la mayor cantidad de gases contaminantes debido a la mayor cantidad de aire que requiere para generar una cantidad fija de energía.

Referencias

[1] The New York Times (2017). "Q. & A.: The Paris Climate Accord". [Online]. Disponible: https://www.nytimes.com/2017/05/31/climate/qa-the-paris-climate-accord.html.

[2] Hachac Villaseca, M.T. (2018). "Análisis de formación de contaminantes en proceso de operación del generador de vapor de la unidad #4 de la Planta Termoeléctrica del "Valle de México" (Tésis)". México.

[3] Hernández Flores, M.A., Corona Rico, C.E., Jarquin López, G. & Polupan, G. (2018). "Estudio comparativo de la combustión de combustibles fósiles y bioetanol". Congreso Nacional de Mecatrónica, Tecnologías de la Información, Energías Renovables e Innovación Agrícola. Revista No. 5. ISSN2395-8510.

[4] Jarquin López, G., Polupan, G., Toledo-Velázquez, M., & Lugo-Leyte, R. (2009). "Analytical and experimental research for decreasing nitrogen oxides emissions". Applied Thermal Engineering, 29(8-9), 1614–1621.

Diseño de un algoritmo para el desarrollo de sistemas fotovoltáicos

L. Arias-Buerba
Posgrado en Energía, UNAM
Av. Universidad 3000, Ciudad Universitaria, CDMX, 04510, MEXICO
ing.ele.buerba@gmail.com

F. Méndez-Arriaga
Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, UNAM
Av. Universidad 3000, Ciudad Universitaria, CDMX, 04510, MEXICO
fabiola.mendeza@ccadet.unam.mx

R. Almanza, F. Méndez-Arriaga
Planta Solar, Instituto de Ingeniería, UNAM
Av. Universidad 3000, Ciudad Universitaria, CDMX, 04510, MEXICO
ras@pumas.iingen.unam.mx, fmendeza@iingen.unam.mx

***Resumen*—En nuestro país, las empresas que diseñan e instalan sistemas fotovoltaicos, generalmente utilizan programas de cálculo técnicamente poco confiables. Aunado a lo anterior, debido al aun restringido manejo conceptual y experimental de variables como la irradiancia, la irradiación, el sombreado, etc., que se deben considerar para el diseño de los sistemas fotovoltaicos, las empresas nacionales suelen recurrir frecuentemente a la renta o adquisición de programas de diseño, aumentando los costos finales de sus servicios al usuario final. Es por lo anterior que este trabajo propone el desarrollo de un algoritmo que genere proyectos de manera accesible, rápida, eficiente y con alto grado de cumplimiento respecto a estándares internacionales de seguridad basado en el método de diseño Top-Down, buscando resolver necesidades de clientes nacionales de manera individual. El desarrollo de dicho algoritmo considera factores que afectan la eficiencia de los sistemas tales como: temperaturas mínimas y máximas locales, opacidad por falta de limpieza dependiendo de los programas de mantenimiento presentes, pérdidas por caídas de voltaje (distancias), eficiencias de los equipos, así como niveles de irradiación. El rango de cálculo de este algoritmo se determinó de entre 250 watts-pico (Wp) a 500 kilowatts-pico (kWp). Dicho algoritmo se empleó para el desarrollo de tres sistemas fotovoltaicos interconectados a la red.**

Keywords— Algoritmo, tecnología solar fotovoltaica, eficiencia fotovoltaica, casos de estudio, diseño *Top-Down*.

I. Introducción

La creciente popularidad de la tecnología fotovoltaica en el mundo, ha impactado también con especial interés en México. En nuestro país, comúnmente las empresas que diseñan e instalan sistemas fotovoltaicos, utilizan por lo general programas de cálculo técnicamente poco confiables pues emplean métodos de cálculo no rigurosos, aproximados o generalizados de equivalencias simples con valores obtenidas de fichas técnicas o de proyectos previos. De dichas aproximaciones se obtienen las cotizaciones presentadas a los usuarios finales. Hacer eso, logra resultados inexactos que dan lugar a la especulación comercial y los clientes acaban aceptando dichos análisis sin referencia alguna –sólo comparando con otros instaladores- que suelen tener las mismas prácticas. Por ello, el estudio y análisis completo, integral y sustentado de este tipo de proyectos es altamente recomendado. La razón principal por la que en general las empresas no toman en cuenta el desarrollo de proyectos consistentes es la gran cantidad de tiempo que se requiere. Por otra parte, los anteriores problemas se deben al aun restringido manejo conceptual y experimental de variables como la irradiancia, la irradiación, el sombreado, etc., que se deben considerar para el diseño de los sistemas fotovoltaicos. Es por lo anterior que en este trabajo se propone la creación de una herramienta que conjunte de forma automática el análisis del sistema requerido. Esta herramienta ahorraría tiempo y reduciría el nivel de error, pudiendo estar a la mano hasta para el usuario final. Si éste calcula el tamaño del sistema, él mismo podría llevar a cabo la instalación, evitando incluso aquellas compañías intermediarias.

Con lo que respecta al desarrollo de algoritmos o programas que diseñen sistemas fotovoltaicos, se puede decir que varias empresas mexicanas suelen recurrir a su renta o adquisición aumentando los costos finales en sus servicios. La Agencia Nacional de las Energías Renovables (IRENA, por sus siglas en inglés), publicó recientemente un trabajo [21], sobre el tipo de algoritmos de cálculo fotovoltaico que se requieren actualmente.

A nivel internacional es posible encontrar programas de cálculo con un alto grado de confiabilidad, como por ejemplo *Homer Energy*. Este programa encriptado utiliza parámetros del recurso solar de forma geolocalizada obtenidos de la *National Aeronautics and Space Administration* (NASA), obteniendo resultados con alta precisión, ya que la medición de la irradiación global es calculada o medida de forma satelital en cuadrantes de 5 kilómetros cuadrados de precisión [1]. Sin embargo, el costo para su uso es elevado si se requiere el acceso permanente a subrutinas específicas para diseño fotovoltaico [2]. Lo anterior lo vuelve inaccesible para la mayor parte de las pequeñas y medianas empresas mexicanas que diseñan e instalan sistemas fotovoltaicos solares. Es por lo anterior que este trabajo propone el desarrollo de un algoritmo que genere proyectos de manera accesible, rápida, eficiente y con alto grado de cumplimiento respecto a estándares internacionales de seguridad basado en el método de diseño *Top-Down*, buscando resolver necesidades de clientes (prestadores de servicios o usuarios finales) nacionales de

manera profesional. En el algoritmo presentado en este trabajo es eficiente al calcular y modificar proyectos con código abierto.

II. METODOLOGIA

El desarrollo del algoritmo consideró los siguientes factores: a) Consumo eléctrico promedio diario, b) espacio disponible, c) temperaturas mínimas, media y máximas locales, d) irradiación, e) pérdidas por sombreado, f) opacidad por falta de limpieza dependiendo de los programas de mantenimiento presentes, g) variaciones por inclinación y orientación, h) eficiencias de los equipos e i) pérdidas por caídas de voltaje (distancias). El rango de cálculo de este algoritmo se determinó como mínimo para 250 watt-pico. A continuación se muestran la información previa requerida como entradas en el algoritmo, así como información obtenida in situ.

A. *Datos previos*

1) Evaluación del consumo eléctrico promedio diario válido (estadístico contemplando detalles de uso en los equipos de consumo eléctrico y valores comunes a la operación nominal). Si se trata de una instalación interconectada, la información anterior se obtiene de recibos eléctricos de al menos los últimos dos años. Si la instalación no cuenta con ellos, se realiza un cuadro de cargas de uso de cada equipo, se analiza el tiempo y los horarios de uso de cada uno y se determina la potencia pico y energía requerida por medio de un perfil de carga.

2) Obtención de las coordenadas geográficas y la latitud locales. Se hace mediante aplicaciones comerciales como Google Earth, así como datos de radiación solar (irradiación directa y difusa) a la latitud del lugar y el índice de refracción [1], y temperaturas locales (mínimas, medias, máximas) del sitio de instalación, mediante información disponible en portales oficiales como el de CONAGUA [3].

B. *Estudios en campo y factores de ajuste*

1) Evaluación de las condiciones del sitio físico. Determinación de espacio sin sombras ni obstáculos para la colocación de los módulos fotovoltaicos en una o varias cadenas en paralelo de varios módulos en serie. Este acomodo permitirá que en el algoritmo se seleccione el inversor más conveniente.

2) Evaluación el factor sombreado (η_{SOMB}). Lo ideal es buscar posiciones para la instalación de los sistemas que no tengan proyección de sombras a lo largo de todo el año. Sin embargo, si una o varias celdas están sombreadas de manera constante esas serán tomadas como cargas por las otras y serán energizadas por el resto dentro del módulo, reduciendo su vida útil. Si uno de los módulos está sombreado de manera transversal, ese saldrá de operación pasando a comportarse como un conductor sencillo (un cable) y causará que las demás cadenas consideren a la de menor potencia como una carga, energizándola. Para evitar esto se puede instalar diodos Schottky contra corrientes de retorno [4,5]. Si no existe sombreado aparente durante la inspección, se recomienda un análisis con un heliodón y una carta solar a lo largo del año de la manera descrita en [6], teniendo especial consideración en las fechas más críticas de la posición solar (solsticios de verano e invierno).

3) Evaluación del factor limpieza (η_{LIMP}). Una de las causas que más reduce la producción de energía de manera constante en los módulos fotovoltaicos es la suciedad. Para incluir este factor al cálculo se debe indagar la disponibilidad del usuario para mantener limpias las superficies y calcular las pérdidas por suciedad promedio.

4) Evaluación de factores de inclinación (η_{INCL}) *y orientación* (η_{ORIEN}). En caso de que la inclinación sea distinta a la latitud deberá calcularse la variación del ángulo respecto a la latitud para modificar la incidencia de irradiación (η_{ORIEN}) y considerar las pérdidas de eficiencia total respecto a la ideal, donde la superficie captadora es perpendicular a la radiación.

Fig. 1. Algoritmo de diseño (elaboración propia)

La Fig. 1, muestra la estructura base que tendrá el algoritmo de diseño propuesto.

C. *Calculo de la potencia requerida*

1) Para determinar la potencia fotovoltaica requerida se utiliza la ecuación (1) [4].

$$P_{REQ,WATTS} = \frac{E_{diaria}\ [\text{kWh}] \times 1000}{R_s \times Eff} \tag{1}$$

Donde,

$$Eff = \eta_{INV} \times \eta_{SOMB} \times \eta_{LIMP} \times \eta_{CABLE} \times \eta_{ORIEN} \times \eta_{INCL} \times \eta_{TEMP} \tag{2}$$

La eficiencia del inverson (η_{INV}) esta definido por el fabricanteindicado en la ficha técnica (*European Efficiency* o η_{EUR}). El calculo del factor de temperatura (η_{TEMP}) está dado por la temperatura de las celdas, dada por las ecuaciones (3) a (6) [7,12] asi como por informacion en su ficha tecnica

$$C = \frac{T_{ONC} - T_{AMB}}{Irradiancia} \tag{3}$$

Patrocinador SECITI proyecto número 048/2016.

$$T_{CELDA} = T_{AMB} + C*900 \quad (4)$$

$$\Delta T = T_{CELDA} - 25\,°C \quad (5)$$

$$\eta_{TEMP} = 1 + (\Delta T)(\%\,\Delta_{POT}\,/°K) \quad (6)$$

En la ecuación 3, a la Temperatura de Operación Nominal de la Celda (T_{ONC}) le debe ser restada la temperatura ambiente media histórica (T_{AMB}). La irradiancia será dada por la ficha técnica, suele ser 800 o 900 watts por metro cuadrado (para condiciones T_{ONC}). Todos esos datos son dados por el fabricante en su hoja de datos. El diferencial de temperatura de la ecuación (5), se obtiene al restar la temperatura de la celda respecto a la que dice el fabricante fue obtenido en pruebas de laboratorio. Esa diferencia de temperatura debe ser multiplicada por el coeficiente porcentual de pérdida de potencia por grado Kelvin ($\%\Delta_{POT}$ / °K), indicado en la hoja de datos, como en la ecuación (6). El valor porcentual que resulte de las ecuaciones (3) a (6) será η_{TEMP}. Este suele ser de entre 0.65 a 0.95, dependiendo de las temperaturas. Con la eficiencia global del sistema (*Eff*) calculada, se obtiene de [1] el recurso solar local promedio y se define la potencia en watts pico del sistema a partir de la ecuación (1). El factor por caída de tensión debido a las distancias (η_{CABLE}) no debe ser menor a 0.97.

D. Selección de módulos fotovoltaicos (MFV) e inversores

Para definir MFV a usar (potenica, modelo), se recomienda comparar los factores de decaimiento de potencia (esto es la pérdida de potencia anual, por durabilidad) y de potencia por temperatura, además de las corrientes y los voltajes entregados, entre los distintos módulos. La cantidad de módulos necesaria se obtiene al dividir la potencia requerida entre la potencia pico de un panel. Es necesario que todos los paneles que se conectan a un inversor sean iguales. A partir de esta estimación se debe considerar el espacio requerido resultante versus el disponible. Cada panel, luego de estar inclinado, debe tener al menos 50 centímetros adicionales para que el personal calificado y/o de limpieza pueda circular por la zona. Del mismo modo, es muy importante hacer un nuevo estudio de sombreado para evitar que un panel proyecte su sombra sobre otro. Con respecto al inversor, se busca que tenga una potencia equivalente a la calculada y adaptada ±5%. También pueden ser varios inversores. Debe tener las mismas fases y nivel de voltaje que el sistema al cual se conecta. Se puede cambiar la red a un mayor número de fases pero no un inversor trifásico a monofásico.

E. Matriz fotovoltaica y corrientes

Los sistemas fotovoltaicos deberán diseñarse y conectarse como una o varias cadenas en paralelo de varios módulos en serie. Por teoría de circuitos las corrientes en paralelo se suman mientras que la serie la mantiene constante, sumando los voltajes. Para decidir el arreglo que llevarán los módulos, se recomienda el uso de herramientas de cálculo y acomodo como [13]. Estas mismas herramientas dictan cómo deben ir acomodadas las cadenas para inversores de cierta potencia en ambientes y temperaturas específicos. Conociendo la potencia requerida del inversor, se pueden buscar otras marcas. Ya que se decidieron de las dimensiones de la matriz fotovoltaica (número de cadenas x módulos por cadena), se procede a determinar la corriente en distintos puntos. Todas las corrientes se ven afectadas por la temperatura, según las hojas de datos de cada equipo.

1) A la salida de cada cadena. Las corrientes de las cadenas deben ser iguales entre ellas, ya que todos los módulos son de la misma potencia y cada cadena tiene el mismo número de elementos. Esta se llamará I_{STR}.

2) A la entrada de cada inversor. Este es el lugar donde se suman las corrientes de todas las cadenas que van a un único inversor. La corriente sumada debe ser menor a la corriente máxima que soporte el inversor. Esta se llamará $I_{INV,CD}$.

3) A la salida de cada inversor. Cuando el inversor opera, produce constantemente una cantidad de potencia a cierto voltaje y a cierta corriente. Ésta se denominará $I_{INV,CA}$.

4) La entrada a los interruptores generales. En este punto se juntan los circuitos de todos los inversores conectados. Esta se llamará I_{CCC} (sólo existe si hay más de un inversor).

F. Cableado

Con el conocimiento de las corrientes en cada sección (I_{STR}, $I_{INV,CD}$, $I_{INV,CA}$ e I_{CCC}) y las dimensiones estudiadas o aproximadas en los estudios de campo iniciales, se deben determinar las dimensiones del cableado y las caídas de voltaje respectivas a cada sección. Para el cálculo de los conductores, se toman las siguientes tres consideraciones:

1) Ampacidad (por agrupamiento y temperatura). Cada cable tiene una capacidad de conducción de corriente relacionada con su resistencia intrínseca y la temperatura ambiente. Dependiendo de la corriente que circule, se debe revisar [14,15] para ver qué tipo de cable puede ir en cada una de las secciónes 1-4 del sistema fotovoltaico.

2) Si conducen corriente directa o alterna. Según [16], la capacidad del cable debe ser tal que del lado que se tiene corriente directa, la ampacidad de los cables debe ser de mínimo 156% la corriente máxima (I_{MAX}) que por ahí circule. En cambio, del lado de alterna, este factor es de sólo 125% I_{MAX}.

3) Caída de tensión provocada [17]. Es el último factor a controlar. Se rige por las ecuaciones (7), (8) y (9).

Circuitos monofásicos:

$$\%\Delta V = \frac{\rho \times 2L \times I}{V_{ALIM}} x100\% \quad (7)$$

Circuitos trifásicos:

$$\%\Delta V = \frac{2L \times Z_{EQ} \times I}{1000} \times \frac{\sqrt{3}}{2} \quad (8)$$

Donde,

$$Z_{EQ} = R * \cos\theta + X * \sin\theta \quad (9)$$

Donde $\cos\theta =$ factor de potencia. En las ecuaciones (7) y (8), L es la longitud que recorrerá el cable, ρ es la resistividad del cable en Ω/km de [18], I es la intensidad de corriente que por ahí circula. Z_{EQ} es la impedancia equivalente, modificada según el factor de potencia del circuito trifásico. Si la caída de tensión porcentual sumada de todas las secciones es mayor a 3% [19], se deben elegir calibres más gruesos o reducir distancias. Los calibres más gruesos tienen menor caída de tensión, al tener menor resistencia eléctrica, por el otro lado, su costo es mayor.

G. *Protecciones*

Para el cálculo de éstas, sólo se selecciona la de valor inmediato comercial superior a la corriente que se conduce en cada sección -o sea I_{STR}, $I_{INV,CD}$, $I_{INV,CA}$ e I_{CCC}- modificadas por temperatura. Debe ser del mismo número de fases y resistir el voltaje que circule por el circuito en cuestión. Según [19], se deben colocar fusibles en cada cadena que entre a un inversor y también a cada cadena que entre a una caja de combinación de circuitos. Se deben colocar además, diodos Schottky en cada string para evitar las corrientes de retorno y por último, debe haber un interruptor termomagnético en cada inversor del lado de corriente alterna y otro antes de la caja de control de circuitos en caso de haber más de un inversor. La Figs. (2),(3) y (4) describen el proceso de gráfica.

III. RESULTADOS

Se obtuvieron resultados en casos de estudio para el cálculo de sistemas desde 250 watts-pico hasta 200 kilowatt-pico mediante el uso del algoritmo descrito anteriormente. A continuación se presentan tres casos destacados.

A. *Caso 1. La Piedad, Michoacán, México (2014)*

En una granja Porcícola cuyo consumo era de 126,360 kilowatts-hora al año (10,000 kilowatts-hora al mes), se diseñó y calculó un sistema fotovoltaico de 70 kilowatt-pico. Su eficiencia general calculada era de 70.32%. El cliente decidió probar con un sistema inicial de 35 kilowatts conectado a un inversor de 33.3 kilowatts. Se acomodaron en 10 cadenas de 14 módulos cada una. Por esta energía pagaba previamente un promedio de $20,358 al mes. Actualmente paga menos de la tercera parte, debido a los cambios de las tarifas y a su reducción de energía demandada a la red.

B. *Caso 2. Peribán, Michoacan, México (2016)*

Se diseñó e instaló un sistema fotovoltaico interconectado a la red para una empresa aguacatera. Su consumo rondaba los 6,038 kilowatt-hora al mes, con una demanda máxima medida de 32 kilowatt (antigua tarifa eléctrica OM contratada, hoy tarifa GDMTO, 25 a 100 kilowatt). El uso del algoritmo ayudó a calcular un sistema requerido de 60 kilowatt equivalentes a 240 módulos fotovoltaicos. Para los requerimientos de temperatura, se usó una eficiencia de 73.73% calculada, con base a factores como correcta inclinación y orientación, limpieza, etc. Anteriormente la empresa pagaba $ 15,782 al mes. Hoy en día, el cliente paga el 8% de esa cantidad.

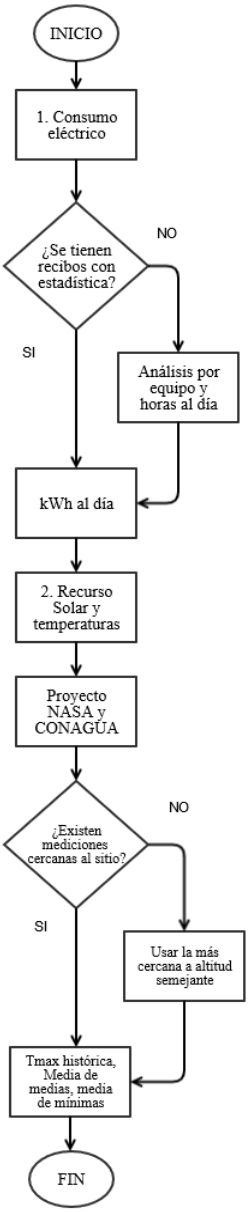


Fig. 2. Consumo eléctrico, irradiación y temperaturas

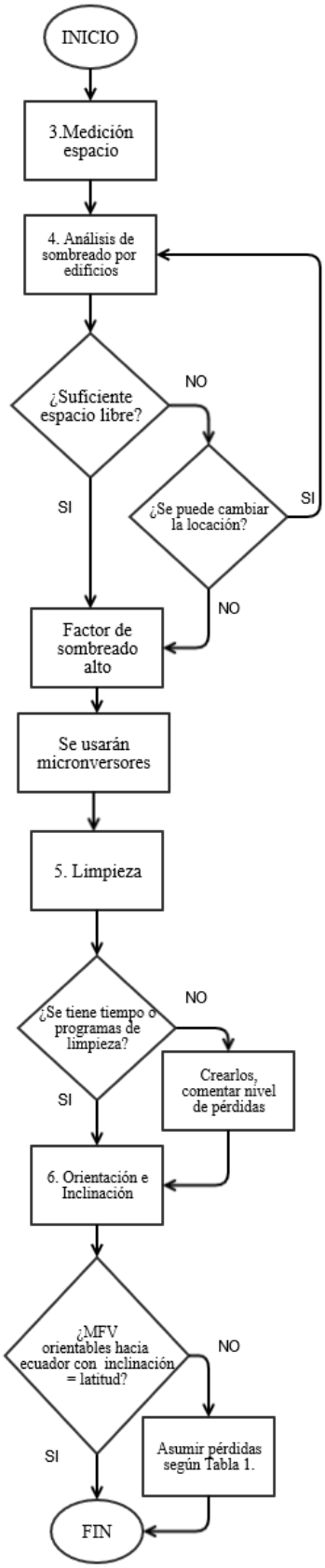


Fig. 3. Medición de espacio, sombreado, inclinación y orientación

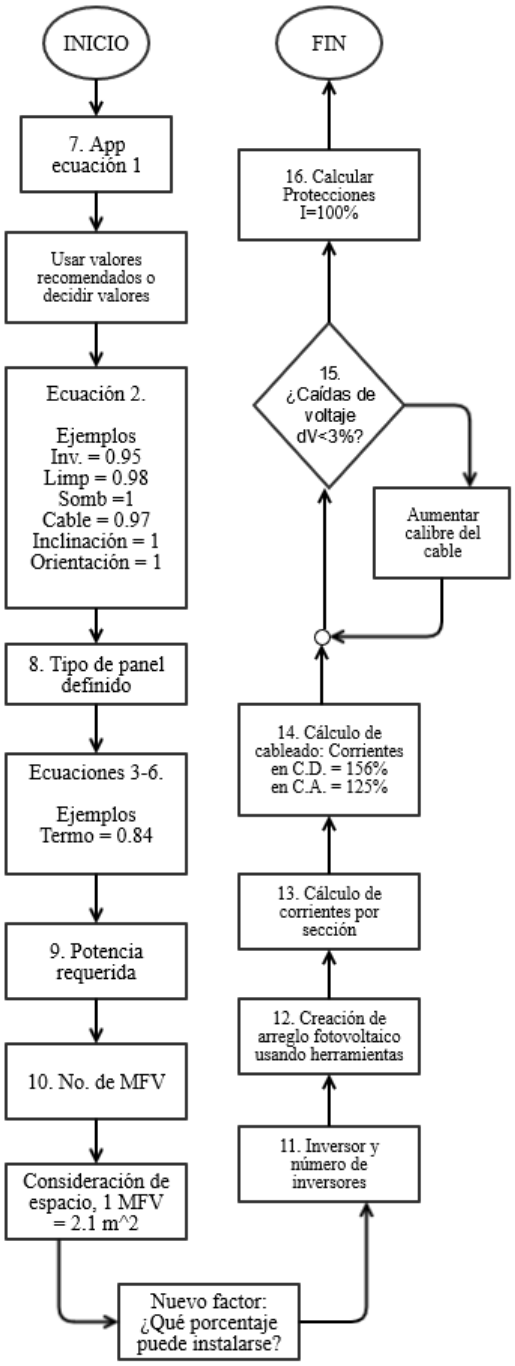


Fig. 4. Aplicación de la ecuación 1 en adelante

C. Caso 3. Apatzingán, Michoacán, México (2017)

Una empacadora de limones de la región tenía una demanda promedio mayor a 100 kilowatt, por lo cual se encontraba en la tarifa HM (hoy tarifa GDMTH), pero tenía problemas de consumo y costos pues sus consumos eran en los periodos donde la energía era más costosa. Tenía un consumo mensual promedio de 19,077 kilowatt-hora (aproximadamente 228 mil kilowatt-hora al año) por los cuales pagaba $ 49,842

al mes. El algoritmo calculaba 127 kilowatt-pico necesarios en módulos fotovoltaicos, pero sólo se instalaron 60. Durante un año operó con muy bajos costos en energía pero altos en demanda por picos de potencia nocturnos, unos quince mil pesos considerando la demanda. Hoy en día vuelve a operar con altos costos de energía por ampliaciones a la planta. Pese a la temperatura local, su factor de eficiencia general era de 72.6%.

IV. DISCUSIÓN

Un caso emblemático de desarrollo de algoritmos energéticos es el del programa *Homer Energy*. No sólo tiene todos los formatos para que el usuario los llene de la manera como los necesite, sino que su código también tiene la opción de otras fuentes de energía, como el viento, la biomasa, las mareas, entre otros. Sin embargo su costo por su uso es elevado. Además no permite analizar resultados parciales o valores tomados para cada una de las ecuaciones, dando lugar a errores por un manejo erróneo del software. Otro caso sobresaliente es el desarrollado por Castillo-Calzadilla [12], donde se hace un estudio exhaustivo de las diferentes variables y valores que suelen darse para cada sección de la formulación mediante un algoritmo de cálculo de sistemas aislados desarrollado en MATLAB® muy robusto. Con el uso del algoritmo propuesto en el presente trabajo se obtiene proyectos tanto para sistemas fotovoltaicos interconectados a la red así como sistemas aislados y la selección de los distintos tipos de inversores sin contar el dimensionamiento de un banco de baterías y un controlador. Del mismo modo, para el caso de sistemas mayores que 30 kilowatt-pico, este algoritmo considera el dimensionamiento de transformadores, protecciones adicionales y gabinetes de control. Por último, el desarrollo de algoritmos con base en este procedimiento, garantiza el acceso a público no conocedor y a empresas que no puedan pagar por programas de cálculo. Para mejorar el método actual, habría que seguir con cuidado los procedimientos expuestos en [12], conseguir datos de irradiación y climatología mucho más detallados y actualizados y calcular, con base en las tarifas eléctricas de la región y en los precios actualizados de distribuidores, un sistema de cotización y amortización.

V. CONCLUSIONES

Se logró un algoritmo de diseño de proyectos fotovoltaicos cuyas características principales son: rapidez al operarse, alto grado de cumplimiento de normativa nacional e internacional respecto a estándares de seguridad, obtención de resultados de necesidades de prestadores de servicios o usuarios finales de manera profesional. Este algoritmo está en constante mejora buscando independencia de bases de datos externas, adaptándolo para cada caso disponible en la geografía nacional.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al CONACyT por la beca otorgada a LAB dentro del programa de Posgrado en Energía de la UNAM.

REFERENCIAS

[1] https://power.larc.nasa.gov/data-access-viewer/ visitado en línea el 29 de junio de 2019.

[2] https://www.homerenergy.com/products/pro/pricing/license-details.html visitado en línea el 29 de junio de 2019, web online HOMER Pro Pricing Options.

[3] https://smn.conagua.gob.mx/es/?option=com_content&view=article&id=42&Itemid=75 visitado en línea el 29 de junio de 2019, Normales climatológicas del SMN, CONAGUA

[4] A. Sánchez Juárez, Curso "Diseño y dimensionamiento de sistemas fotovoltaicos con conexión a red" , Instituto de Energías Renovables (IER), UNAM, Temixco, Morelos, septiembre del 2014.

[5] Solartec®, Curso "Capacitación en el Estándar de Competencia EC0586: Instalación De Sistemas Fotovoltaicos Interconectados a la Red en Residencia, Comercio e Industria", Irapuato, Guanajuato, septiembre del 2017.

[6] http://www.coag.es/websantiago/pdf/estudo_soleamento_xeometria_solar.pdf, visitado en línea el 29 de junio de 2019.

[7] R. Alvarado Castañeda, Curso "Sistemas fotovoltaicos Interconectados a Red – Nivel avanzado", Asociación Nacional de Energía Solar (ANES), Ciudad de México, enero del 2019.

[8] M.Reza Maghamia, H. Hizama, C. Gomes, M. Amran Radzi, M. Ismael Rezadad, S. Hajighorbania, "Power loss due to soiling on solar panel: A review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol 59, pp. 1307-1316, June 2016.

[9] https://energy.sandia.gov/wp-content/gallery/uploads/Mermoud_PVSyst_Thu-840-am.pdf visitado en línea el 29 de junio de 2019.

[10] https://www.energy.ca.gov/ visitado en línea el 29 de junio de 2019.

[11] Fideicomiso de Riesgo Compartido (FIRCO), SAGARPA, Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ), GmbH (Cooperación Alemana al Desarrollo); "Especificaciones Técnicas para Instalaciones Fotovoltaicas Conectadas a la Red Eléctrica Asociadas a Proyectos Productivos", México, 2013.

[12] T. Castillo-Calzadilla, Tesis doctoral: "Metodología de ecodiseño de instalaciones eléctricas fotovoltaicas en corriente continua para edificios urbanos aislados", Programa Doctorado en Ingeniería para la Sociedad de la Información y Desarrollo Sostenible, Bilbao, Vizcaya, España, junio del 2018

[13] https://fronius.solarconfigurator.de/solar.configurator/Quick visitado en línea el 29 de junio de 2019

[14] Secretaría de Energía, Norma Oficial Méxicana NOM-001-SEDE-2012 – Instalaciones eléctricas.

[15] Secretaría de Energía, Norma Oficial Méxicana NOM-001-SEDE-2012 – Instalaciones eléctricas, Capítulo 3, Tablas 310-15(b)(2)(a), 310-15(b)(3)(a) y 310-15(b)(3)(c).

[16] Secretaría de Energía, Norma Oficial Méxicana NOM-001-SEDE-2012 – Instalaciones eléctricas, Artículo 690.

[17] https://ruelsa.com/notas/rt/rt115_caidadetension.pdf visitado en línea el 29 de junio de 2019

[18] Comisión Federal de Electricidad, CFE G0100-04: "Especificación para la Interconexión a la Red Eléctrica de Baja Tensión de Sistemas Fotovoltaicos con Capacidad hasta 30 kW", junio del 2007

[19] Secretaría de Energía, Norma Oficial Méxicana NOM-001-SEDE-2012 – Instalaciones eléctricas, Capítulo 10, Tabla 1.

[20] IRENA, "Solar Simulators – Application to developing Cities", 2019.

[21] L. Arias Buerba , Tesis de licenciatura "Diseño y montaje de sistemas de generación fotovoltaica interconectados a la red hasta 30 kW", Instituto Tecnológico de Morelia, Morelia, Michoacán, junio del 2015.

[22] Dirección General de Industria, Energía y Minas, Consejería de Empleo y Desarrollo Tecnológico,"Instalaciones fotovoltaicas – Manual para uso de instaladores, fabricantes, proyectistas, ingenieros y arquitectos, instituciones de enseñanza y de investigación", Junta de Andalucía.

Study of the correlation between the production of radicals OH, the degradation of pollutants and the radiative field in a photocatalytic reactor

Ana Alexis Gomez Llanos[1], Ariadna A. Morales Pérez[1], Richard S. Ruíz Martínez[1], Carlos O. Castillo Araiza[1*]*

1 Departamento de Ingeniería de procesos e hidráulica
Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa
Ciudad de México, México
*alexisgomez@xanum.uam.mx, *coca@xanum.uam.mx

The design and operation of reactors for the photocatalytic degradation of organic pollutants remains a challenge due to the complex study of interaction of photons and degradation rate. Although it is known that one of the best photocatalysts used in this technology is TiO2, it shows as a disadvantage that its activation takes place in the UV energy range (100-400nm) (Yamashita & L, 2016). Incoming solar energy consists only of 5% of UV energy and this makes photocatalysis with undoped TiO_2 less energy efficient and practically more difficult (Yamashita & L, 2016). A shift from UV to visible light is needed to use visible light and is obtainable by doping TiO_2 in Fe (III). That is why in this work it is used titanium dioxide doped with iron (Fe: TiO2) as a promising photocatalyst because it presents photo-activity with incidence of light in the range of visible light (400-700nm). This paper presents a methodology for the description of the radiative field that affects the suspended particles present in a tubular reactor, evaluating its effect on the production of hydroxyl radicals whose role is to oxidize the contaminant present in the solution until mineralization is reached. A methodology, design and configuration of a novel tubular reactor is presented, where the results allow the calculation of the optical parameters independently of geometry and configuration of the reactor. With the above, the effect of irradiation on the activation of the photocatalyst, the production of hydroxyl radicals and the degradation of a recalcitrant molecule was analysed and explained. Elucidating the importance of the light with which the photocatalyst was activated for the production of hydroxyl radicals and in turn correlate this information with the degradation of recalcitrant molecules.

A first result that was obtained with this research is that the radiation experiments with this specific setup are not dependent on hydrodynamics. This is important to be able to determine intrinsic parameters, that are not affected by other phenomena. A specific result of the radiation experiments is that when using a LED, which wavelength range is located more in the UV-spectrum, a higher intrinsic extinction coefficient was calculated and that consequently more absorption occurred and a better activation of the TiO2. Secondly, isoactinic conditions were obtained by making use of LED-strips, instead of one LED and in this way the reaction rate is equal over the whole length of the reactor. Thirdly, the production of the •OH keeps increasing when using a 5 and 10 ppm catalyst concentration but reaches a maximum at approximately one hour with higher TiO2 concentrations (15 and 20 ppm). Also, when looking at the results of the degradation of indigo carmine 10 ppm seems to be the best TiO2 concentration. This is partially in accordance with the results of the radiation experiments, where the extinction coefficient is higher for a catalyst concentration of 10 ppm compared with 15 and 20 ppm.

Keywords:. •OH radical – Photodegradation – Radiation – Activiti of Titanium dioxide at diferent sources.

I. INTRODUCCIÓN

Water scarcity is observed in many developing countries because of the growing world population and the water pollution due to industrialization and urbanization. In 2015, 844 million people still has not the opportunity to make use of a basic drinking water service [1]. This vital issue can be partially tackled by focusing on an efficient wastewater treatment. Typically, the treatment consists of different mechanical, physical, chemical and biological processes [2] but there are some non-biodegradable organic pollutants that remains in the water due to their high polarity. For these contaminants heterogeneous photocatalysis can be used, because it is operating at ambient conditions what makes this technology energetically efficient and without creating secondary pollution [3]. Due to the decrease in carbon-based energy sources and the increase in polluted water, the technique of degradation of organic pollutants in water by using photocatalytic reactions can play an important role in the future. Photocatalysis is the most studied solar photoreaction [4], but there are still challenges to face [5].

The design and scaling procedures for photocatalysis it has not been possible to apply because reliable studies of the reaction kinetics are needed for the upscaling of the technique. The obtention of this kinetics cannot be affected by other phenomena present in the reaction system. For example, the degradation kinetics presented in the literature do not show dependence on radiation, even if it depends entirely on it. The difficulty to solve the radiative transfer equation (RTE) is also known and it is consequently interesting to work in a range where the radiation is always the same and this can only be ensured by achieving isoactinic conditions. A lot of research still needs to be done about those topics, as the research that is done till now resulted in kinetics and optical parameters that included

several phenomena such as hydrodynamics, mass transfer, radiation, etc. In addition, no comparison between the use of different light sources and the obtained specific extinction coefficients has been made and no intrinsic kinetic study about the production rate of the •OH using titanium dioxide (TiO_2) as a catalyst was done, considering hydrodynamics. The limitation that is still being dealt with in photocatalysis is the range where the studied catalysts are activated. The electrical transitions, obtained by UV-radiation, that are needed for photocatalytic reaction with the actual photocatalysts cannot be achieved by visible light (400-700 nm) or by infrared radiation (IR) [6]. Solar radiation is on the other hand composed of 45% of light coming from the visible region and 50% from the low energy infrared radiation. Only 5% is UV-A, because the other high energy UV-B and UV-C are absorbed by the atmosphere [7]. Despite this limitation, a rigorous study of the phenomena present in a photocatalytic reactor is still necessary, using TiO_2 as a photocatalyst, which is one of those that have shown the best photocatalytic potential and in future studies the study carried out in this work applied to a photocatalyst that can be activated with sunlight. Finding a catalyst that can be activated in the visible range spectrum and using the available amount of radiation given by the sun when scaling up, would decrease the total amount of carbon-based energy sources by the industry and the cost of the process significantly. Even if a big market already exists for the selling of the photocatalytic based products [4], ("Photocatalyst market size reached Yen 30 bn in 2001," 2002), it is interesting to do research about the topic for specific applications, such as the degradation of pollutants, so that improvements in the performances of the processes can be realized to extend the potential of this technology and solve actual environmental problems in a sustainable way.

II. Material and Metods

A tubular photoreactor 10 cm length, 2.2 cm diameter (Fig. 1a, b) was used to get the experimental data. First the radiation experiments with the LEDs (Fig.1a) in front of the reactor and how the energy balance is calculated in that specific case and then the experimental setup using the LED-strips (Fig.1b) to cover the whole reactor with the radiation source. After the radiation experiments, are the experiments to determine the production rate of the •OH.

A. Radiation Experiments

Setup in Fig.1a, the collimator 1 is used to avoid dispersion of the photon bundle before it enters the reactor. The collimator 2 in front of the sensor has the same dimensions as the one after the LED. The optical sensor can also be placed on the side of the reactor. To have a constant flow between the stirred solution and the reactor a peristaltic pump is needed.

The experiments with the LED-strips are carried out in the dark to avoid influence from the surroundings, similar to the experiments with the LED. The catalyst solution is stirred during the whole execution time of the experiments. A solution with concentrations of TiO_2 5,10,15 and 20 ppm for the experiments Fig.1a,b was used. The reactor used for these experiments is the same as the experiments with the LED. The flowrate of the catalyst solution going through the reactor is set at 344 mL/min to optimize the hydrodynamics and a recycle section is created.

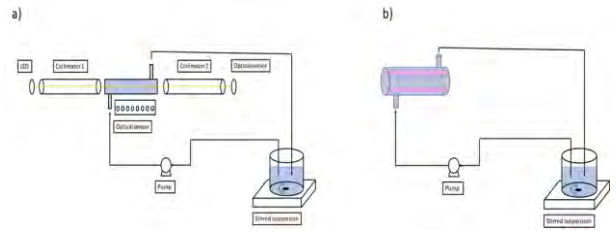


Fig. 1. General experimental setup, a) one LED as an external radiation source with collimator 2 before the optical sensor and collimator 1 after the LED, b) LED-strips as an external radiation source.

Three different types of measurements are taken with this experimental setup Fig 1a, these are taken to know the amount of energy that is attributed to the three different radiation phenomena. The transmitted light through the reactor is measured using collimator 2 to avoid the measuring of the dispersion. If the second collimator is not used, transmission and dispersion are measured together by the optical sensor at the end of the reactor. A distance of 9.7 cm is kept between the sensor and the reactor when removing the second collimator so the amount of transmission that is measured with collimator 2 can be subtracted to the amount that is measured without collimator to know the dispersed light at the end of the reactor. Dispersion is a phenomenon that occurs in all direction inside the reactor. By measuring only, the dispersion at the end of the reactor, a part of the dispersion is not considered. The photon beam is actually not only scattered in the direction of the transmission, but in every possible direction. By positioning the optical sensor along the side of the reactor, the side dispersion can be measured. With the three different measurements (Fig.1), all radiation phenomena are considered and the useful amounts of energy for the energy balance and specific extinction coefficient can be found. In Fig 1b. the reactor is covered with LED-strips all over its outer diameter. In this way there is a more evenly distribution of the radiation over the whole length of the reactor and isoactinic conditions can tried to be achieved. To ensure the conditions to be isoactinic, the same intensity needs to be measured at different measuring points through the reactor and this for concentrations from 0 till 20 ppm in steps of 5 ppm. The strips are composed of 6 LEDs each, who are at equal distance located from each other. Those LEDs have a wavelength range from 375 to 450 nm. The measurements are taken left, right and at two equidistant positions along the length of the reactor. The experiments are first carried out with deionized water and afterwards TiO_2 is added in different concentrations starting from 5 ppm to 20 ppm. With these experiments, the energy balances can be obtained with the LED-strips.

B. Production of •OH radicals

In photocatalytic degradation using TiO_2, electron-hole pairs are created at the surface of the photocatalyst (TiO_2) and this results in the generation of reactive oxygen species. One of

these oxygen species are the ˙OH. Research about the production of ˙OH, can provide a better understanding of photocatalytic degradation of organic pollutants in water. ˙OH have a low stability and consequently a high reactivity. For this research, terephthalic acid was used to react with the formed ˙OH. This reactant reacts with ˙OH to form a highly fluorescent product 2-hydroxyterephtalic acid, as can be seen in Fig.2. Fluorimetry is used to detect the 2-hydroxyterephthalic acid.

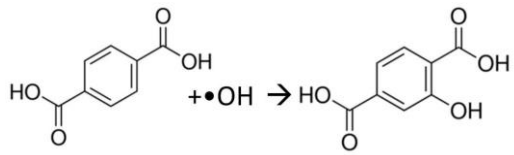


Fig. 2. Formation of 2-hydroxyterephthalic acid as the result of the reaction between terephthalic acid and the •OH.

The setup in Fig.2 The reactor is wrapped with LED-strips (wavelengths from 375 nm to 450 nm) to achieve an equal distribution of the radiation and a peristaltic pump is used to ensure the solution supply through the reactor at a flowrate of 344 mL/min. This solution is made by first making a 500 mL NaOH solution of 2 mM. The NaOH is needed to ensure the solubility of the 0.5 mM terephthalic acid, that is added to the solution after total dissolution of the NaOH. The solution containing NaOH and terephthalic acid needs to stir for approximately two hours, where after the photocatalyst, in our case TiO2, can be added before starting the reaction. The used catalyst concentrations are 5, 10, 15 and 20 ppm. A first measurement is taken before adding the TiO2 to have a reference before reaction has begun. From the moment that the LED-strips (wavelengths from 375 nm to 450 nm) are turned on and the catalyst consequently activated, the reaction starts to take place and two samples were taken every hour and a half to be able to see the evolution of the production of the •OH over time. For 15 and 20 ppm the first hour of reaction is also analyzed, by taking measurements every 15 minutes. Those samples are measured with a fluorimeter. The used fluorimeter is the FluoroMate FS-2 from Scinco. The emission spectrum is measured by adapting the parameters of the excitation mode, by setting the excitation on 315 nm. The samples for the measurements are taken with a syringe of 5 mL and a Millipore membrane filter of 0.45 µm to filter out the catalyst particles. The results are processed by plotting the measured intensities and the maximum intensity for every catalyst concentration in function of the time and by calculating the initial reaction rate.

C. *Degradation of indigo carmine*

Pollutants are degraded by the •OH when using TiO2 in photocatalytic degradation of pollutants. As an additional experiment to the formation of the •OH, experiments are performed with indigo carmine to connect the production of the radicals with the degradation of the dye. Laboratory experiments under different conditions are needed to develop kinetic studies at an experimental and later on at a theoretical level. For this research, mass transfer resistances and changes in radiation due to the dye are minimized by choosing a low dye concentration and a small tubular reactor. The flowrate of the solution going through the reactor is set at 344 mL/min to optimize the hydrodynamics. Indigo carmine is an organic salt derived from indigo and it is soluble in water. A solution of 0.08 mM is prepared in deionized water and used for these experiments. TiO2 is used as the photocatalyst in concentrations from 5 to 20 ppm and added after dissolution of the dye to the 500 mL solution. This solution is first left in the dark for 1 hour to observe if there is adsorption and reaction is afterwards started by turning the LED-strips on, as shown in Figure 1.b. This should activate the TiO2 and start the production of the •OH, that are able to attack and degrade the indigo carmine. For the degradation experiments samples are taken every hour over a period of 6 hours. For each measurement a syringe of 3 mL combined with a Millipore membrane filter of 0.45 µm is used to filter out the TiO2 particles. The indigo carmine is measured with a Hach DR6000 UV-Vis spectrometer at an absorbance wavelength range from 500 to 700 nm, as indigo carmine strongly absorbs radiation at a wavelength of 610 nm. The transmitted radiation is detected by the equipment and converted to absorbance values.

III. Results and Discution

About the results and their discussion will follow the order of carrying out the experiments. First the obtaining of the specific extinction coefficients for the radiation experiments with the external collimated LEDs in front of the reactor and the resulting energy balances for that setup. After that the results for the experimental setup using the LED-strips are described and the obtained specific extinction coefficient and energy balance with that specific configuration. Finally, this chapter discusses the experiments to determine the production rate of the •OH and the degradation of indigo carmine.

A. *Calculation of the specific extinction coefficient when the reactor is radiated with an external collimated source (LED)*

The specific extinction coefficient is an optical parameter that is needed for further developing of the kinetics of the degradation of pollutants in water with TiO2 and more specifically to solve the RTE. Finding intrinsic optical parameters, that are consequently only depending on the wavelength range of the radiation source, is important to be able to represent kinetics that are equal for every setup when using the same radiation source. The extinction coefficient is a quantity that indicates the extent to which monochromatic light is absorbed by a substance. The value of the specific extinction coefficient depends on the substance being investigated, the wavelength of the incoming beam of photons and the temperature. In theory, the specific extinction coefficient should be a constant effective parameter that is different for every catalyst, but not depends on the catalyst concentration, geometry of the reactor, etc. If the value for the extinction coefficient is higher, there is less transmission through the reactor and consequently more absorption by the photocatalyst. If the value is lower, there is more transmission and less

absorption. The photocatalyst is then less activated and less degradation of pollutants occurs.

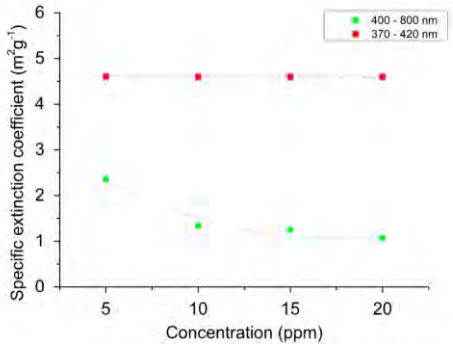


Fig. 3. Specific extinction coefficients for collimated LEDs of 400-800 nm and 370-420 nm in front of the reactor for different concentrations of the TiO2 solution (5,10,15,20 ppm).

The specific extinction coefficients, as shown in Fig. 3, have never the same values when using a different external collimated radiation source. This is normal because the specific extinction coefficient is wavelength dependent. The values are more than the double for the LED with the wavelength from 370 – 420 nm compared to the results with the 400 – 800 nm wavelength LED. The fact that the specific extinction coefficient is twice times higher for the LED with the lower wavelength is due to the fact that the bandgap of TiO2 is more located in the energy range corresponding to the 370 – 420 nm wavelength energy. If the wavelength range is closer to UV and even partially into the UV-spectrum, TiO2 absorbs more of the radiation energy and less is dispersed or transmitted. This results in a higher specific extinction coefficient for the same concentration.

In theory, the specific extinction coefficient calculated in Fig-3 is independent of the concentration and should be the same for the investigated concentrations using the same external collimated radiation source. This is the case for the LED with the lower wavelength (370 – 420 nm) range, but not entirely the case for the one with the higher wavelength range (400 – 800 nm). At a catalyst concentration of 5 ppm TiO2 in the continuously stirred solution when using the 400 -800 nm wavelength LED, there is a significant difference with the other concentrations when using the same radiation source. The value of the specific extinction coefficient is then higher even if the other concentrations are higher than 5 ppm. This is not in line with the expectations for these experiments, but a first supposition can be made to explain this deviation. It can be possible that an increase of the dispersion of the incoming photon beam causes a decrease in the amount of transmitted energy in the Beer-Lambert law. If the transmitted energy decreases, the value for the specific extinction coefficient will also be lower. With these results, this would be the case from 10 ppm on and can explain the sudden lowering in specific extinction coefficient from that concentration on. Another explanation could be that the Beer-Lambert law has some limitations and deviations. These are chemical deviations that can occur due to association, dissociation and interaction of the TiO_2 with the solvent to result in different absorption phenomena and consequently to a different specific extinction coefficient.

B. Calculation of the energy balance when the reactor is radiated with an external radiation source (LED-strips around the reactor)

The percentual amount of energy that is absorbed by the TiO2 particles is constant and around 50%. By wrapping the reactor with the strips a bigger surface of the reactor is radiated and this implicates that a bigger amount of absorption can be achieved, especially for the lower concentrations. The amount of energy that is absorbed by the catalyst does not depend on the concentration of the catalyst in a concentration range from 5 to 20 ppm, the lowest concentration can be chosen for further experiments with this setup. In this way less catalyst is needed and this can reduce the total cost of the photocatalytic degradation. Transmission and dispersion were not calculated separately for this setup because transmission cannot be measured on its own by using a collimator, because transmission cannot be supposed to travel only in one direction out of the reactor as the total outer surface of the reactor is covered by LED-strips. A higher level of absorption can normally be obtained by finding a radiation source that can be also wrapped around the reactor and with smaller wavelengths that correspond more to the needed amount of bandgap energy by TiO_2. Comparing with data from the literature is not possible for the macroscopic energy balance of the reactor when the reactor is radiated with LED-strips, because such a macroscopic energy balance was, as far as known, never proposed in previous research.

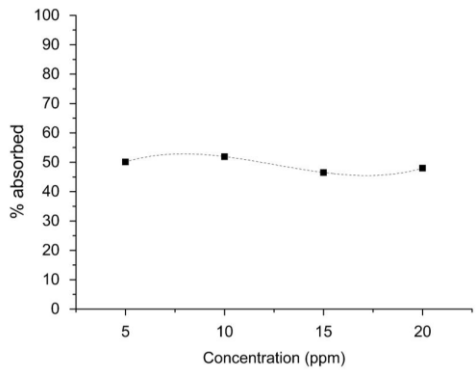


Fig. 4. Percentages of the absorbed energy using 375 - 450 nm wavelength LED-strips wrapped around the reactor for catalyst concentrations going from 0 to 20 ppm.

C. Formation of •OH radicals

Reactive oxygen species are generated in the photocatalytic degradation of pollutants using TiO2 due to the electron-hole pairs that are created at the surface of the photocatalyst. •OH are one of these oxygen species. •OH are one of the most reactive oxidizing agents and are for this research detected by fluorimetry. To obtain a highly fluorescent product, terephthalic acid is used to react with the •OH in a NaOH solution. The formed 2-hydroxyterephthalic acid can then be detected.

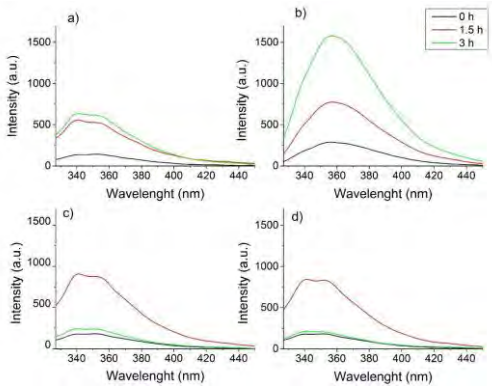


Fig. 5. Measured intensities of 2-hydroxyterephthalic acid after reaction (3 hours) between •OH and terephthalic acid with TiO2 concentrations of a) 5 ppm, b) 10 ppm, c) 15 ppm, d) 20 ppm.

In Fig.5 the results are presented for the 3 hours of reaction. The measured intensities of the 2-hydroxyterephthalic acid are shown in function of the wavelength and corresponds to the formed amount of •OH. Every 1.5 hour a sample was measured with the fluorimeter. Depending on the concentration, two different observations can be made. At 5 and 10 ppm of TiO2, the intensity of the formed 2-hydroxyterephthalic acid increases over time and consequently also the produced •OH. This is a logic result, as when the solution passes for a longer time through the reactor, more catalyst particles are activated by the radiation source and the production increases.

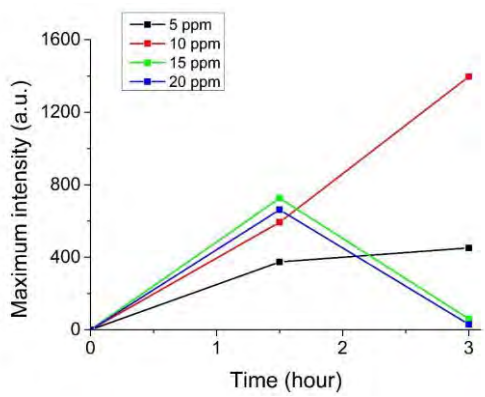


Fig.6. Maximum measured intensity of 2-hydroxyterephthalic acid after reaction (3 hours) between •OH and terephthalic acid with TiO2 concentrations from 5 to 20 ppm in function of the time.

At a higher catalyst concentration (15–20 ppm) the maximum intensity is reached after 1.5 hour of reaction. This can also be observed in the plot of the maximum intensity (Fig.6). This happens faster than with the lower catalyst concentrations. After the maximum was reached, the intensity decreases again. This can be due to a change in opacity of the solution in the reactor. Less catalyst is activated when the opacity increases. The radiation can then not travel through the whole solution anymore and only the particles close to the radiation sources are activated. This leads consequently to a decrease in intensity of the 2-hydroxyterephthalic acid and in the generation of •OH. The change in opacity of the solution can be due to another reaction taking place inside the reactor. Another product can be formed in a more significant amount at higher catalyst concentrations and play a more important role for the results of those concentrations. In Fig.7, the measured intensities of the 2-hydroxyterephthalic acid for a 15 and 20 ppm catalyst solution are represented in function of the wavelength in the first hour of reaction, as the maximum intensity for those TiO2 concentrations was reached in 1.5 hour in Fig. 5. These new measurements in the first hour of the formation of the •OH confirm the supposition that first •OH are produced at higher catalyst concentrations, but that afterwards another product changes the opacity of the solution and in that way is responsible for the decrease in the measured intensity of the 2-hydroxyterephthalic acid and consequently in the production of •OH.

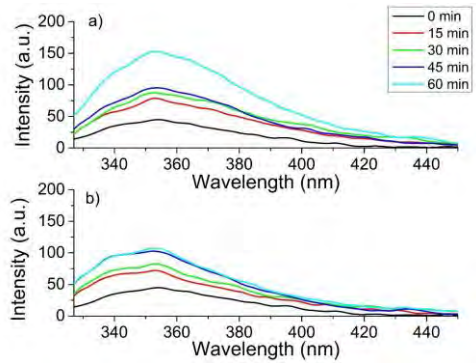


Fig.7. Measured intensities of 2-hydroxyterephthalic acid after reaction (1 hour) between •OH and terephthalic acid with TiO_2 concentrations of a) 15 ppm, b) 20 ppm.

By looking at the differences between both concentrations in Fig.7 it can be noticed that a higher intensity can be reached with 15 ppm and that at 20 ppm the value of the intensity doesn't change between 45 and 60 minutes. This again confirms the hypothesis of the other reaction taking place, that this reaction is influenced by the catalyst concentration and that the solution becomes faster opaque at higher TiO_2 concentrations.

D. Degradation experiments of indigo carmine

The hydroxyl radicals degrade pollutants when using TiO_2 as a catalyst in the photodegradation of pollutants. Experiments about the degradation of pollutants were performed with indigo carmine to connect the production of the radicals with the degradation of the dye. This was an additional experiment to the formation of the •OH experiments. A calibration curve was drawn up to be able to convert the measured absorbance into concentrations and was used to plot the maximum concentration of indigo carmine that was still present in the solution in function of the time for catalyst concentrations from 5 to 20 ppm (see Fig.8).

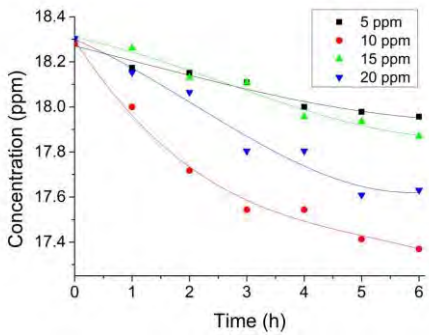


Fig. 8. Maximum concentration of indigo carmine that is still in the solution after a certain time (from 1 to 6 hours after the start of the reaction) with TiO2 concentrations from 5 to 20 ppm.

From Fig.8, degradation happens the best with a TiO_2 concentration of 10 ppm. This is in line with the results from the experiments of the production of the •OH. As is shown in Fig.6, the maximum production of •OH was also obtained with a catalyst concentration of 10 ppm. With the other concentrations, degradation is also happening as the trendlines in Fig.8. are all going down. 20 ppm of TiO_2 is the second best degradation and this can be due to the fact that at higher catalyst concentration the degradation still occurs better than at the lowest 5 ppm concentration but that the solution is darker and consequently a part of the catalyst in the middle of the reactor is not radiated as much as at the sides of the reactor. This results in lower degradation of indigo carmine. At 15 ppm a similar behavior can be observed. The opacity of the concentration results in a lower degradation than 10 ppm but as more catalyst particles are in the solution, more indigo carmine is degraded compared to 5 ppm. A catalyst concentration of 5 ppm, that is the lowest used catalyst concentration for these experiments, turns out in the lowest degradation of the dye. This is normal as less TiO_2 is used and consequently less •OH can be produced that are needed for the photocatalytic degradation.

IV. Conclusions

The radiative study gave a range for working in isoactinic conditions and for performing degradation without a changing velocity rate for further kinetic studies. This range was found when using the configuration with the LED-strips wrapped around the reactor and with a wavelength range from 375 – 450 nm and catalyst concentrations from 5 to 20 ppm. Beside the isoactinic conditions, an intrinsic specific extinction coefficient with the value of 4.60 m^2g^{-1} was found when using the LED with the wavelength range from 370 – 420 nm. The apparent specific extinction coefficient for the LED with the wavelength range from 400 – 800 nm was not constant and four different decreasing values were found. The configuration with the LED-strips resulted also in an apparent specific extinction coefficient depending on the used catalyst concentration. The radiative phenomena (transmission, dispersion and absorption) are not equal when radiating with another radiation source. This was studied by composing the energy balance for the different radiation sources and determining these different phenomena. For the radiation with the wavelength range from 370 – 420 nm the percentages of absorption were higher than those of the LED with the higher wavelengths. This is logic because the LED with the lower wavelength range emits a photon beam with a higher amount of energy and this amount of energy is corresponding more to the energy needed to overcome the bandgap of TiO2 and activate the catalyst. With the LED-strips there is from 5 ppm already a saturation for the absorption around 50% and this value does not increase by increasing the catalyst concentration. This value is similar to the one obtained with the highest catalyst concentration when using the LED with wavelengths from 370 nm to 420 nm. This is an expected result as more LEDs are used to radiate the reactor when using the LED-strips.

By making use of the setup with the LED-strips, the production of the •OH by looking at the fluorescent product 2-hydroxyterephthalic acid was studied. Catalyst concentrations of 5 and 10 ppm revealed a higher production of •OH than 15 and 20 ppm where a lower maximum was reached after approximately one hour. This can be explained by an increasing opacity of the solution inside the reactor due to another reaction taking place and having a significant influence on the production of •OH. Also, when looking at the results of the degradation of indigo carmine 10 ppm seems to be the best TiO_2 concentration. This is partially in accordance with the results from the radiation experiments.

References

[1] WHO. (2017). Progress on Drinking Water, Sanitation and Hygiene. *World Health Organization*, 1–110. https://doi.org/10.1080/14763141.2016.1158860 .

[2] Jain, C. nd R. (2011). *Drinking Water Treatment: Focusing on Appropriate Technology and Sustainability*. *Drinking Water Treatment*. Dordrecht: Springer Netherlands.

[3] Dominguez, S., Ribao, P., Rivero, M. J., & Ortiz, I. (2015). Influence of radiation and TiO2 concentration on the hydroxyl radicals generation in a photocatalytic LED reactor. Application to dodecylbenzenesulfonate degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, *178*(C), 165–169.

[4] Spasiano, D., Marotta, R., Malato, S., Fernandez-Ibañez, P., & Di Somma, I. (2015). Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *Applied Catalysis B: Environmental*, *170–171*(C), 90–123.

[5] Ohtani, B. (2017). Great Challenges in Catalysis and Photocatalysis. Frontiers in Chemistry.

[6] Valencia, S., Marín, J. M., & Restrepo, G. (2010). Study of the bandgap of synthesized titanium dioxide nanoparticules using the sol-gel method and a hydrothermal treatment. *Open Materials Science Journal*, *4*(2), 9–14.

[7] *Solar Radiation*. (n.d.). InTech.

Modelado de un reactor tubular para obtener hidrógeno a partir de la reformación seca de etanol

Iván Ramos S.[a], Jose L.Conreras [b]*, Alberto Hernández A[a], Arturo Pallares G.[a], Jennipher Pérez [a],
Departamento de Energía
Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco
Ciudad de México, México
jlcl@correo.azc.uam.mx,

Israel Pala R.
Posgrado en Ingeniería
Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del Instituto Politécnico Nacional
Ciudad de México, México
ipala@hotmail.com

***Resumen*— Se ha estudiado la reacción de reformación seca de etanol (Dry reforming of etanol), con el propósito de obtener H2 principalmente a partir de etanol y CO2. Esto se logró a partir de un catalizador de Hidrotalcita con 10%Ni-4.5%Co, obtenida por el método de copreciptación. Se realizaron pruebas en reactor diferencial para obtener las velocidades de reacción sin resistencia al transporte de masa y calor, y así obtener una cinética del tipo ley de potencias mediante el método Gauss-Newton para obtener la constante cinética y el orden de la reacción. Posteriormente se obtienen los factores de efectividad, con un barrido de temperaturas desde 550 hasta 750°C, debido a la endotermicidad de la reacción esta se ve favorecida a altas temperaturas. También se han modelado los balances de masa y energía para el reactor de lecho empacado, al discretizar las ecuaciones diferenciales parciales de forma en diferencias finitas, de forma bidireccional. Ya discretizadas las ecuaciones, se resuelven algebraicamente para obtenerse los perfiles de temperatura y conversión a lo largo del lecho. Esto se logró mediante el uso del software MATLAB ®. Se obtuvo una conversión máxima de 95% Etanol y 85% para CO2. Así como una selectividad hacia H2 de 92%.Esta documento electrónico es una plantilla y define los componentes de su trabajo (título, texto, encabezados, etc.) en los estilos mostrados en esta página.**

Keywords—Hidrogeno; modelado; reactor; etanol: catalizador Ni-Co-Exhidrotalcita-WOx .

I. INTRODUCCIÓN

Esta Se han implementado distintos métodos de mitigación para el CO_2, que incluyen la mejora en eficiencia energética de plantas, así como la optimización de los procesos productivos, el desarrollo de biocombustibles, la energía nuclear, las fuentes de energía renovables, la mejora de sumideros biológicos, etc.. [1].

Por otra parte el hidrógeno se ha materializado en estos tiempos como una posible solución para el decrecimiento de los gases de efecto invernadero, ya que es un combustible limpio debido a que como producto de combustión se obtiene únicamente agua, además de que es una materia prima muy importante en la industria, la cual es usada en un sinfín de procesos industriales. Existe otras formas de obtenerse H2, a continuación se enuncian algunas:

a. Electrolisis de agua
b. Oxidación parcial de algunos aceites
c. Gasificación de carbón
d. Pirolisis de madera
e. Reformación y oxidación parcial de gas
f. Reformación catalítica de alcoholes

La mayor parte de hidrógeno obtenido a nivel industrial, viene de la reformación catalítica de gas natural. Actualmente se ha despertado un gran interés por obtener H_2 de esta forma, así como del uso de catalizadores que puedan abatir las condiciones tan severas de operación[2] Entre los metales activos usados para el proceso de reformación de hidrocarburos, se tienen los metales nobles como Pt, Ir, Rh, Os, Ru, Pd. Los cuales tienen como inconveniente su alto costo, sin embargo existen otras opciones como lo son Ni, Co, Cu, Zn, Fe, de los cuales se ha visto su buena selectividad hacia el H_2. También se deben tomar en cuenta los soportes usados para estos catalizadores como son MgO, ZnO, ZrO_2, CeO_2, Al_2O_3.

Resulta una opción atractiva el uso del CO2 como materia prima en un proceso químico, para obtener H2 el cual posee un costo alto a nivel industrial, y es una alternativa prometedora contra el uso de combustibles fósiles.

II. METODOLOGIA

A. Preparacion del Catalizador y su Evaluación

Se sintetiza un catalizador de Hidrotalcita 10%Ni-4.5%Co, con el siguiente procedimiento [4]: Se preparan soluciones de $Ni(NO_3)_2 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 6H_2O$, $Mg(NO_3)_2$ $6H_2O$, $Al(NO_3)_3$ $9H_2O$ y solución de tungstato de amonio en las cantidades adecuadas para tener un 10% de Ni, 4.5% de Co y 0.5% de W como agente estabilizador. Las soluciones se co-precipitan en

una solución conteniendo Na_2CO_3 y NaOH a un pH de 10. Después de la co-precipitación se deja la suspensión en reposo o añejamiento durante 18 h. a temperatura de 25°C. Después del proceso de cristalización se separa el licor madre y se da un lavado de la masa cristalina para luego secarla a 120°C por una noche y luego se calcina en aire a 500°C por 6 h.

El catalizador sintetizado en polvo se tamizo con una malla molecular número 100 y se evalúo con un barrido de temperaturas desde 600°C hasta 750°C, con una relación de alimentación CO_2/C_2H_6O de 1.5, la cual es recomendada por K. de Olivieiria Vigier [3], Así como presión de operación igual a la atmosférica y un espacio velocidad (GHSV) de 0.289 h^{-1}. Se usa un flujo de CO_2 de 60ml/min, y un peso de catalizador de 1.000g, Esto es un reactor de acero al carbón de 8 mm de diámetro y 35cm de longitud. Los productos de reacción se analizaron por cromatografía de gases de ionización de flama (Módelo Varian 3380®) y detección por conductividad térmica (Módelo Gow Mac 550®). En la Fig. 1, se muestra el diagrama de flujo del sistema de reacción:

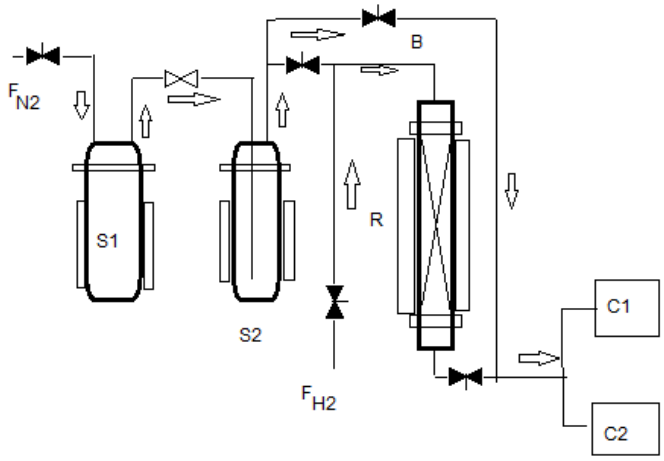


Fig. 1 Instalación para la evaluación del catalizador de Ni-Co Hidrotalcita-WOx en un reactor integral de lecho fijo (R). Se utiliza un saturador de etanol (S1) y otro saturador de agua (S2). Se analizan los productos en los cromatógrafos C1 y C2.

B. Construccion del Modelo

Para la simulación matemática del reactor integral, hemos partido del principio de conservación de la materia, para cualquier reactor exige que la masa de la especie i en un elemento diferencial de volumen ΔV en el reactor obedezca el siguiente enunciado (Smith 1991) [5].

[Velocidad de alimencacion De i al elemento de volumen] – [Velocidad de salida de i en el elemento de volumen] +

[Velocidad de producción de i en el elemento de volumen] = [Velocidad de acumulación de "i" en el elemento de vol.]

Una de las características claves de este enunciado es el tamaño del elemento de volumen y su relación con el término de velocidad de producción. El elemento debe ser lo suficientemente pequeño para que la concentración y la temperatura sean uniformes en toda su extensión (Smith 1991). Se puede considerar un elemento diferencial de volumen de un reactor catalítico en la Fig. 2;

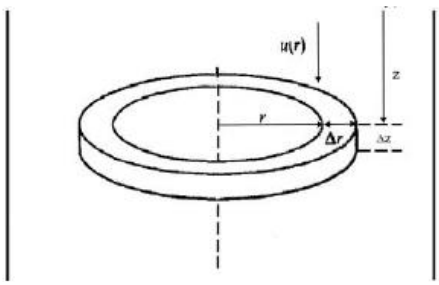


Fig. 2. Elemento de volumen sobre el cual se está expresando la ecuación de balance de masa. (J.C. Smith 1991).

Las ecuaciones conservativas de masa y energía toman la siguiente forma [6]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + (v \cdot \nabla C_i) = D_e \nabla^2 C_i + r_{ij} \quad (2)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + (v \cdot \nabla T) = \frac{K_e}{\rho\, C_p} \nabla^2 T - \frac{\Delta H}{\rho\, C_p} r_{ij} \quad (3)$$

Es necesario desarrollar los operadores vectoriales de divergencia y Laplaciano, así como tomar las siguientes consideraciones para:

1. El elemento diferencial de volumen tiene radio r, anchura Ar y altura AZ
2. El fluido reactante se encuentra de forma isotérmica
3. La difusión radial y axial pueden expresarse por medio de la ley de Fick como $(De)r$ y $(De)_L$. Estas son las difusividades efectivas basadas en el área total perpendicular a la diraccion de la difusión, las cuales debido a las dimensiones del reactor, se consideran constantes a lo largo del reactor.
4. La difusión radial y la longitudinal pueden expresarse por medio de la ley de Fick, Estas son las difusividades efectivas basadas en el área total perpendicular a la dirección de la difusión, las cuales debido a las dimensiones del reactor, se consideraran constantes a lo largo del lecho catalítico.
5. El elemento diferencial de volumen ($\Delta v = 2\pi r\ \Delta r\ \Delta Z$), contiene tantos gránulos catalíticos como el fluido que los rodea.
6. La concentración de la fase fluida es constante dentro del elemento y se conoce la velocidad total en términos de esta concentración global del fluido.

7. La velocidad axial del fluido reaccionante puede variar en dirección radial. Se describirá como una velocidad de flujo superficial local $u(r)$, basada en el área total (vacía y no vacía) de la sección transversal.
8. El balance de masa (4) en términos de la conversión toma la siguiente forma:

$$\delta x/\delta z - De/u[\delta^2 x/\delta r^2 + 1/r(\delta x)/\delta z^2] - \delta x^2/\delta z^2 - [\rho_B r_p PM/Gy_{Ao}] = 0 \quad (4)$$

$$x(r,0) = 0, \quad z = 0 \quad \text{en} \quad 0 \le r \le R \quad (5)$$

$$\frac{\partial x}{\partial r}(0,z) = 0, \quad r = 0 \quad \text{en} \quad 0 \le z \le L \quad (6)$$

$$\frac{\partial x}{\partial r}(R,z) = 0, \quad r = R \quad \text{en} \quad 0 \le z \le L \quad (7)$$

El balance de energía (8) en términos de la conversión toma la siguiente forma, así como sus condiciones de frontera determinado por la transferencia de calor de la pared del reactor y el medio de calentamiento (chaqueta del reactor) [5]:

$$\delta T/\delta z - Ke/GCp[\delta^2 T/\delta r^2 + 1/r(\delta T/\delta r)] - \delta T^2/\delta z^2 + \rho_B \Delta Hr_p/GCp = 0 \quad (8)$$

$$T(r,0) = T_0, \quad z = 0 \quad \text{en} \quad 0 \le r \le R \quad (9)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r}(0,z) = 0, \quad r = 0 \quad \text{en} \quad 0 \le z \le L \quad (10)$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{2\pi r K_e}{Q}\frac{\partial T}{\partial r}\Big]_{r=R_i} \quad r = R_i \quad \text{en} \quad 0 \le z \le L \quad (11)$$

Debido a la geometría del sistema, la resolución de los balances solo se realizará en medio dominio. También se consideran las mismas condiciones de z=0 en z=L debido a la simetría axial. La resolución de las ecuaciones diferenciales parabólicas, consiste principalmente en discretizar en ambas direcciones cada ecuación (r y z) mediante el uso de diferencias finitas, y realizar un mallado acorde a las dimensiones del reactor de radio de 1.06 cm por 13cm de largo.

III. RESULTADOS

En la Fig. 3, se puede observar que la conversión experimental de etanol no llega al 100% como la que se espera al equilibrio, Sin embargo mejora conforme se aumenta la temperatura, también es de notarse que la conversión de CO_2 también se ve beneficiada hasta valores de más de 75 % .

En el caso de la Fig. 4 se observa la diferencia entre los valores de temperatura calculados y los experimentales y como se puede observar nuestros cálculos son más certeros más allá de la mitad del reactor.

En el caso de la Fig. 5, se observa que la transferencia de calor en las paredes del reactor es muy buena, no mostrando gradientes de temperatura de forma axial ni radial, excepto en el centro del reactor. Para la Fig. 6, se aprecia un gradiente axial en la conversión, quizá debido a la endotermicidad de la reacción, ya que se ve beneficiada con el incremento de temperatura. Se observa un mayor incremento de la conversión en la superficie periférica del reactor, es decir donde se encuentra la fuente de calor.

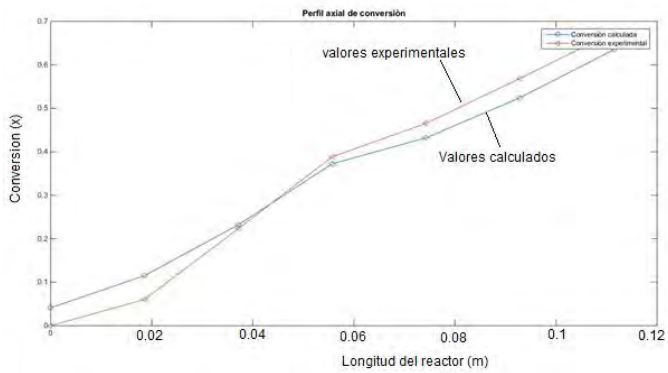


Fig. 3. Comparación de los valores experimentales de conversión contra los valores calculados a lo largo del eje axial del reactor a 600°C.

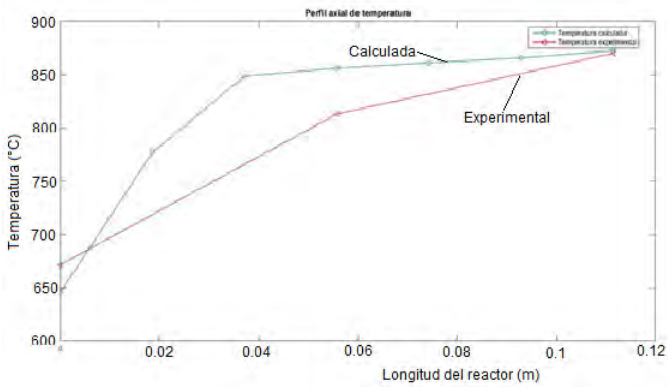


Fig. 4 Diferencia entre la temperatura calculada y la experimental para cuando se opera el reactor con una temperatura de alimentacion de 600°C.

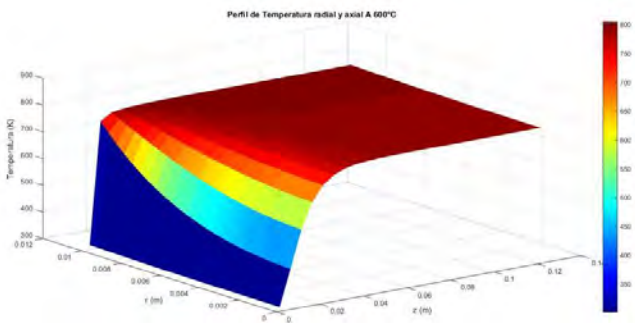


Fig. 5 Perfil de temperaturas a lo largo del reactor cuando se alimenta a 600°C.

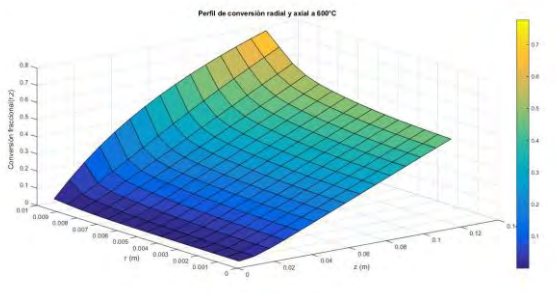


Fig. 6 Perfil de conversión contra la longitud axial y radial del reactor cuando se alimenta a 600°C.

IV CONCLUSIONES

- Se ha logrado modelar los perfiles de temperatura y conversión en un reactor, los cuales nos dan información sobre cómo es la transferencia de calor desde la chaqueta de calentamiento del reactor, hasta las paredes, las cuales parecen no afectar la temperatura de forma axial y radial. Sin embargo en centro del reactor cuando R=0, se observa una disminución en la temperatura lo cual indica que en el centro del lecho no se mantiene dicha condición, quizá debida a los espacios vacíos dentro del lecho, los cuales disminuyen la transferencia de energía.
- La conversión de reactivo limitante se ve favorecida por el aumento de temperatura, y exceso de CO2 alimentado, sin embargo existe un gradiente de temperatura axial que puede deberse la consideración hecha de que la difusividad y conductividad efectiva son constantes a lo largo del lecho. Si hizó esta
- aseveración debido a que se asume que la porosidad del lecho es uniforme, cosa que estrictamente no es del todo cierto. Sin embargo, por las dimensiones relativamente pequeñas del reactor y la dificultad para obtener datos de porosidad a lo largo y ancho del lecho, se toman en cuenta. Estos datos son indispensables para tomar mejores criterios para diseñar un reactor ya a escala industrial,

  ya que el reactor diferencial per se no da información suficiente para diseñar un reactor de tales dimensiones, sino que uan forma más fehaciente es llevar esta reacción a reactor integral donde pueden

V REFERENCIAS

Referencias

[1] Prog. Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), GEO-5, Cap. 2; Atmósfera pag. 32 (2011), Edit. Novo Art, S.A.

[2] T. LeValley, “Development of catalysts for hydrogen production through the integration of steam reforming of methane and high temperature water gas shift”, Energy (2015), pp. 261-27

[3] K. De Olivieiria-Vigier,”Dry reforming of etanol in presence of 316 Stainless Steel cat.”,The C.J. of Chem. Eng, Vol. 83, 2005.

[4] Contreras JL, et al., “Equilibrium composition of ethanol steam reforming reaction to produce H_2 applied to Ni, Co and Pt/hydrotalcite WOx catalysts”, Int. J. of Hydrogen Energy(2014), http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.080

[5] Smith, J. M., Ingeniería de la Cinética Química, 3ª. Edición, México, Compañía Editorial Continental, 1991.

[6] Bird, Robert Fenómenos de transporte,Transport phenomena / Robert Byron Bird. -- 2a. ed México : Limusa Wiley, 2006. 1062 p. : il., fot. ; 20 cm. ISBN: 968-1 8-6365-8.

Producción de hidrógeno en reformado de etanol en catalizadores xTi-SBA-15 con nanopartículas de Pt: síntesis directa

N.L. Torres-Garcia, R. Huirache-Acuña
Facultad de Ingeniería Química
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Morelia, Michoacán, México
nidialibia.tg@gmail.com; rafael_huirache@yahoo.it

F. Fresno, V.A. de la Peña O'Shea
Unidad de Procesos Fotoactivados
IMDEA Energía
Móstoles, Madrid, España
fernando.fresno@imdea.org; victordelapenya@imdea.org

***Resumen*— En los últimos años, el desarrollo de sistemas nanoestructurados ha sido un gran avance en reacciones catalíticas de interés energético y medioambiental. Recientemente, los materiales mesoporosos han sido ampliamente utilizados como soporte de centros activos por características tales: una alta área superficial y un diámetro de poro uniforme.**

En la reacción de foto-reformado de etanol, la selección de catalizadores adecuados es fundamental para la conversión selectiva de etanol a hidrógeno. De esta manera el objetivo del presente trabajo de investigación es llevar a cabo la síntesis de catalizadores eficientes utilizando como soporte catalítico SBA-15 incorporando mediante síntesis directa TiO_2 en diferentes relaciones molares y añadiendo nanopartículas de Pt como co-catalizador, los cuales han demostrado rendimientos superiores en producción de hidrógeno. Se han podido analizar las propiedades fisicoquímicas mediante diversas técnicas de caracterización que permiten determinar la interacción entre la fase activa, la nanopartícula metálica y el soporte catalítico. Estos estudios, indican que el uso de la sílice mesoporosa como soporte aumenta la dispersión de la fase activa dando lugar a un incremento en la evolución de H_2. Por otra parte, el incremento en la producción de H_2 es principalmente debido a la transferencia de carga del semiconductor a las partículas de Pt que incrementa el tiempo de recombinación e^-/h^+.

Keywords*— *Reformado de etanol, hidrógeno, SBA-15

I. INTRODUCCIÓN

En comparación con otros recursos renovables como la energía solar, el viento y la biomasa, el hidrógeno se ha identificado como un portador de energía ideal para apoyar el desarrollo energético sostenible, ya que tiene muchos beneficios sociales, económicos y ambientales [1-4], incluida la densidad de energía y la ausencia de emisiones contaminantes. Sin embargo, la situación actual exige que el hidrógeno se produzca a partir de una fuente de energía renovable como la energía solar.

La demanda mundial de energía aumenta continuamente, pero las reservas de combustibles fósiles se están agotando. Además los combustibles fósiles son contaminantes y se cree que las emisiones de dióxido de carbono de su combustión son responsables del calentamiento global. Por lo tanto, nuestros objetivos finales son reducir la dependencia de los recursos no renovables y reducir las emisiones dañinas para el medio ambiente. Para abordar con eficacia el agotamiento de los combustibles fósiles y los graves problemas ambientales que acompañan a su combustión, la sociedad moderna ha estado buscando una nueva forma de energía limpia, renovable, barata y una alternativa viable a los combustibles fósiles. El hidrógeno parece ser una solución prometedora. El sistema de suministro de energía sostenible del futuro presenta al hidrógeno como el portador de energía dominante. Una gran iniciativa de investigación durante varias décadas se ha centrado en desarrollar vías ecológicas, eficientes y económicas para la producción de hidrógeno. El resultado es una colección diversa de procesos en diferentes etapas de desarrollo. El hidrógeno es un elemento abundante, que se produce naturalmente en los combustibles fósiles, el agua y la mayoría de los compuestos orgánicos. Una vez en su forma pura, diatómica (H_2), el hidrógeno puede usarse en celdas de combustible y motores de combustión de hidrógeno para liberar su energía almacenada de manera limpia. El primer paso en el proceso de producción de producción de combustible de hidrógeno es la conversión de hidrógeno a la forma diátomica. La energía requerida para esta conversión se almacena dentro de una materia prima para el proceso o proviene de una fuente de energía externa. Las materias primas como el metano, el carbón y la biomasa están basadas en carbono, por lo que liberarán monóxido de carbono o dióxido de carbono como un subproducto del proceso de conversión. El agua solo contiene hidrogeno y oxígeno, por lo que no se libera dióxido de carbono en su descomposición [5]

Además, el etanol es una fuente de hidrógeno, producida de manera renovable a partir de biomasa, tales como plantas de energía, materiales de desecho agroindustriales o materiales de residuos forestales [6-8]. El reformado de etanol puede convertir el etanol en hidrógeno de manera eficiente de acuerdo con la siguiente reacción:

$$CH_3CH_2OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6H_2 \qquad (1)$$

Diversos sistemas han sido reportados como catalizadores de la reacción de reformado de etanol. Éstos son óxidos metálicos [9], metales de transición [10-13] y metales nobles

[14, 15] soportados en diversos óxidos con un amplio intervalo de propiedades redox y ácido-base. Sin embargo, uno de los principales problemas es la rápida desactivación por la formación de depósitos carbonáceos, atribuida al aumento en el tamaño de partícula de la fase metálica (sinterización) y a la débil interacción entre ésta y el soporte.

El óxido de titanio ha sido considerado como un fotocatalizador debido a su fácil disponibilidad, bajo costo, baja toxicidad y alta estabilidad [16]. Sin embargo, el TiO_2 tiene una eficiencia baja debido a su rápida recombinación de cargas fotoexcitadas y su baja área superficial [17]. Los materiales compuestos sintetizados mediante la introducción de Ti en la estructura de materiales mesoporosos con una alta área superficial, tales como las sílices (por ejemplo, SBA-15, HMS y MCM-41), han proporcionado nanocompuestos porosos de TiO_2 más eficientes con un mejor desempeño fotocatalítico [18-21]. Es decir, el papel del soporte en la fotocatálisis está relacionado con la dispersión de la fase activa TiO_2, así como con el suministro de electrones para mantener la formación del par e^-/h^+ y evitar la recombinación de H_2 y O_2 producidos durante la reacción. En consecuencia, los soportes mesoporosos se han convertido en buenas alternativas debido a sus altas áreas superficiales [22]. La introducción de Ti en la estructura de sílice puede hacer que los fotocatalizadores sean altamente activos, favoreciendo el suministro de electrones y la dispersión de Ti [23].

El hidrógeno es uno de los combustibles limpios que ha estado recibiendo atención en las últimas décadas. Como tales, los métodos alternativos para producir hidrógeno a partir de recursos renovables son atractivos. Por lo tanto, la reacción de foto-reformado de etanol es una de las reacciones más prometedoras para la producción de H_2.

II. Experimental

A. *Preparación de catalizadores Ti-SBA-15*

Los materiales Ti-SBA-15 fueron preparados siguiendo la síntesis reportada por [24] con una variante reportada por [25], mediante síntesis directa por procedimiento hidrotermal utilizando tetraetilortosilicato (TEOS) e isopropóxido de titanio (TTiP) como fuentes de sílice y titanio respectivamente. Por lo tanto, 2g de PLURONIC 123, copolímero de bloque que actúa como agente director de estructura, fueron disueltos en 75 ml de una solución HCl 2M a 35°C hasta su total disolución. Luego, 4.5 ml de TEOS y cierta cantidad de TTiP (Si/Ti relación molar: 1, 1.5, 2 y 4) fueron disueltos por 45 min a temperatura ambiente. Después fueron agregados gota a gota a la solución de P123 y HCl. Después de 45 min de agitación, se añadió agua (relación molar $160H_2O$:TTiP) y, posteriormente, se dejó con agitación vigorosa a 35°C por 24h. La mezcla resultante es madurada a 90°C por 24h. La mezcla fue centrifugada y el sólido recuperado, lavado con abundante agua milli Q y fue secado a 110°C toda la noche y calcinado a 450°C por 6h con una rampa de 1 °C/min. Para la discusión subsecuente, las muestras serán nombradas indicando con un número la relación molar correspondiente seguida de T-S, ejemplo: 4 T-S.

B. *Síntesis de 0.5wt%Pt-xTi-SBA-15 por fotodepositación*

Para este procedimiento, el método de fotodepositación descrito previamente por [26] fue utilizado. En un reactor Pyrex con un sistema de irradiación interno que consiste en una lámpara de mercurio de 150W de luz UV, un litro de solución acuosa de metanol al 10% v/v contiene 0.1 g de catalizador y cierta cantidad de $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ correspondiente a una carga de 0.5% en peso de Pt se colocaron a temperatura ambiente y se mantuvieron bajo agitación constante. El sistema se evacuó constante bajo flujo de Ar a 50 ml/min. La evolución de H_2 se midió en un cromatrógrafo de gases en línea Micro GC Varian conectado a un detector de conductividad térmica (TCD). La reacción se detuvo tan pronto como se detectó la producción de hidrógeno. Posteriormente, el sólido fue filtrado y secado en un horno a 100 °C toda la noche.

C. *Caracterización de los catalizadores*

1) *Análisis BET*

Los isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K fueron determinados en un QUADRASORB de Quantachrome Instruments. Las muestras fueron previamente desgasificadas a 200 °C por 8 h. Las medidas de área superficial se llevaron a cabo mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [27]. Las distribuciones de tamaño de poro se calcularon con el software DFT Plus (Micromeritics), aplicando l modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [28] con una geometría de poros cilíndrica.

2) *Difracción de Rayos X*

Los patrones de difracción de rayos X en polvo (DRX) de las muestras fueron registradas en un difractómetro Philips X'PERT MPD utilizando una radiación CuKα y un tamaño de paso de 0.02° en ángulos amplios (10-90°). El tiempo de paso fue de 2 s, adecuado para obtener una buena señal y evitar el ruido en las reflexiones principales de la fase cristalina de TiO_2 presente en estos materiales. Los ángulos de difracción se compararon con los archivos de difracción en polvo del Centro Internacional de Datos de Difracción (PDF) para la identificación de la fase. Los tamaños promedio de los cristales fueron calculados utilizando la ecuación de Scherrer.

3) *Microscopía electrónica de barrido*

El análisis de la morfología de la superficie de los catalizadores se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) la cual se realizó en un instrumento JEOL JSM-6400 Philips. El análisis elemental se realizó mediante espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) acoplado al equipo de microscopía.

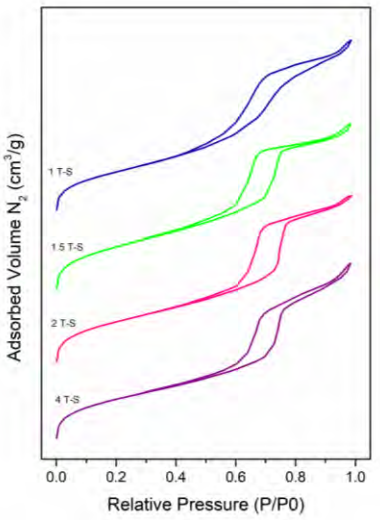


Fig. 1 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores *x*-Ti-SBA-15.

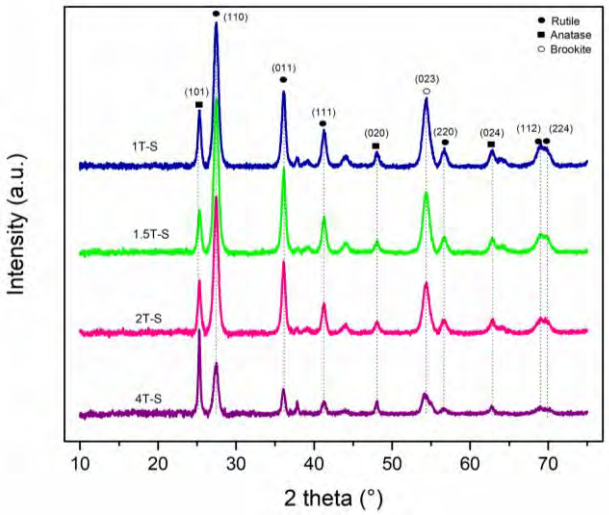


Fig 2. Patrones de difracción de los catalizadores *x*Ti-SBA-15.

D. *Actividad catalítica en la reacción de Reformado de Etanol*

Todos los catalizadores fueron probados en la reacción de Reformado de Etanol. Para ello, aproximadamente 6 mg de cada catalizador fue colocado sobre un soporte de fibra de vidrio y se colocaron en un reactor de acero inoxidable (16.2 cm^3) con una ventana de vidrio de borosilicato y se irradiaron con 2 lámparas fluorescentes de 6 W con una emisión máxima a 365 nm. El reactor se mantuvo a 40 °C y se alimentó burbujeando un flujo de Ar (20 ml/min) a través de un recipiente que contenía una solución acuosa de etanol al 10% v/v a 60 °C. El gas de salida se analizó mediante un espectrómetro de masas cuadrupolo (Pfeiffer ONMISTAR). Cada experimento se realizó durante 3 h con ciclos de encendido y apagado de la luz UV cada 30 min.

III. Resultados y discusión

A. *Caracterización de catalizadores*

1) *Análisis BET*

La Fig. 1 muestra los isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de los catalizadores con diferentes relaciones molares Si/Ti. Todos los catalizadores muestran isotermas de adsorción de tipo IV con una histéresis H1 la cual es definida por la IUPAC [29], las cuales son las principales características de los materiales mesoporosos. El área superficial de la sílice mesoporosa SBA-15 sin Ti fue aproximadamente de 894.1 m^2/g. En la tabla 1, se puede observar las propiedades de volumen de poro y diámetro de poro de dichos materiales.

Tabla 1. Relación de las propiedades de BET de los catalizadores *x*-Ti-SBA-15.

Catalizador	Área sup (m^2/g)	Volumen poro (cm^3/g)	Diámetro poro (nm)
1 T-S	548.9	0.6	7.4
1.5 T-S	597.9	0.7	8.0
2 T-S	633.6	0.7	8.3
4 T-S	843.0	1.0	8.4

2) *Difracción de Rayos X*

Los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores *x*Ti-SBA-15 con relación molar 1, 1.5, 2 y 4 son mostrados en la Fig. 2, en la cual se muestras las tres fases alotrópicas típicas de la TiO_2, anatasa, rutilo y brokita, esto debido a las condiciones en las que se llevó acabo el paso de calcinación. Conforme la cantidad de contenido de Ti disminuye, la reflexión (1 1 0) correspondiente a la fase anatasa, se ve disminuida, por lo que predomina la fase rutilo en todos los materiales. Se puede apreciar también, que a mayor contenido de Ti, mayor cantidad de la fase anatasa y mayor cristalinidad. La estabilidad térmica de la fase cristalina anatasa se debe probablemente a un efecto estabilizador de la sílice sobre la transición anatasa-rutilo a temperaturas más altas [30,31]. En la tabla 2, se muestran los datos obtenidos para el cálculo del tamaño de cristal utilizando la ecuación de Scherrer. Como se puede apreciar, se corrobora que la intensidad de los picos observados en la fig. 2 dependen del tamaño de cristal y, conforme se disminuye la cantidad de Ti, aumenta considerablemente el tamaño de cristal.

3) *Microscopía Electrónica de Barrido*

En la Fig. 3 se puede apreciar las microscopías realizadas a estos materiales. Se puede apreciar el contenido de Ti colocado en la estructura de la sílice mesoporosa SBA-15, que corresponden a las nanoesferas más luminosas. Mientras que en la Fig. 4 se muestra la presencia de los elementos Ti y Si, por razones de espacio, sólo se muestra en análisis EDS de la muestra con mayor contenido de Ti, sin embargo, en todas se detectó la presencia de ambos elementos. Los datos obtenidos corresponden a una relación atómica.

Tabla 2. Tamaño de cristal medido mediante la ecuación de Scherrer de los catalizadores *x*-Ti-SBA-15.

Catalizador	Tamaño (nm)
1 T-S	11.6
1.5 T-S	11.8
2 T-S	12.3
4 T-S	25.6

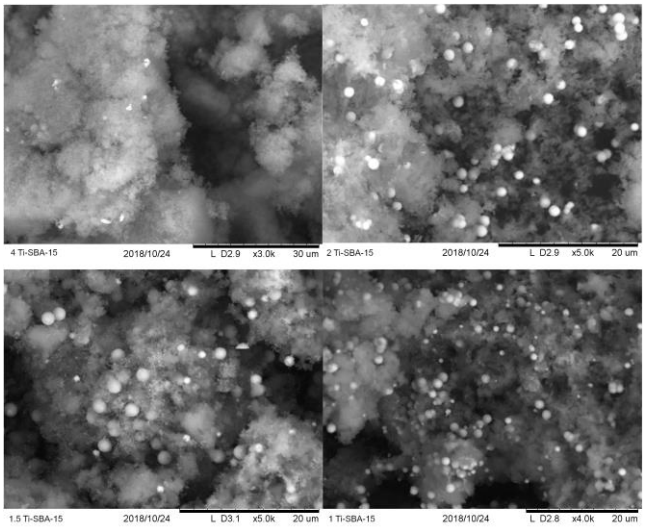


Fig 3. Conjunto de imágenes de microscopía electrónica de barrido realizadas a los materiales *x*Ti-SBA-15.

*B. Actividad catalítica de los materiales 0.5wt%Pt-*x*Ti-SBA-15 en Reformado de Etanol*

Los resultados de la producción de hidrógeno mediante la reacción de reformado de etanol utilizando los catalizadores 0.5wt%Pt-*x*Ti-SBA-15 son mostrados en la Fig. 5. Se puede apreciar de que se muestra una producción considerablemente mayor de la muestra que contiene 0.5wt%Pt-1.5Ti-SBA-15, esto probablemente ocasionado a que la fase activa haya quedado mayormente dispersa a través de los canales de la sílice mesoporosa SBA-15 y principalmente debido a la transferencia de cargas del semiconductor TiO_2 a las nanopartículas de Pt, lo cual incrementa en el tiempo de la recombinación del par e^-/h^+. Como se puede observar en dicha figura, la producción de hidrógeno tiene una tendencia la cual es: 0.5Pt 1.5T-S > 0.5Pt 2 T-S > 0.5Pt 1 T-S > 0.5Pt 4 T-S.

IV. Conclusiones

En la reacción de foto-reformado de etanol, la selección de catalizadores adecuados es fundamental para la conversión selectiva de etanol a hidrógeno.

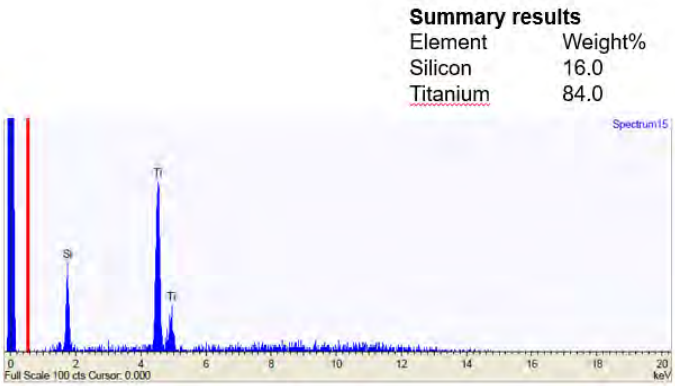


Fig. 4. Análisis EDS realizado a las muestras catalíticas *x*-Ti-SBA-15.

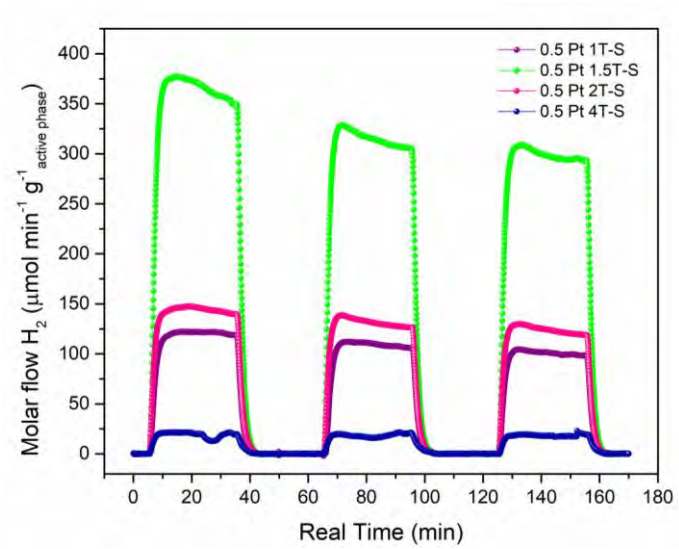


Fig. 5. Actividad catalítica en reformado de etanol de los catalizadores 0.5wt%Pt-*x*-Ti-SBA-15.

De esta manera el objetivo del presente trabajo de investigación es llevar a cabo la síntesis de catalizadores eficientes utilizando como soporte catalítico SBA-15 incorporando mediante síntesis directa TiO_2 en diferentes relaciones molares y añadiendo nanopartículas de Pt como co-catalizador, los cuales han demostrado rendimientos superiores en producción de hidrógeno. Se han podido analizar las propiedades fisicoquímicas mediante diversas técnicas de caracterización que permiten determinar la interacción entre la fase activa, la nanopartícula metálica y el soporte catalítico. Estos estudios, indican que el uso la sílice mesoporosa como soporte aumenta la dispersión de la fase activa dando lugar a un incremento en la evolución de H_2.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo del Proyecto CIC UMSNH 2019, al CONACyT por la beca (465563) otorgada a NLTG, así como al Ministro de Ciencia Español, Innovación y Univesidades (ENE2016-C2-1-R) y al Consejo de Investigación Europeo (número de contrato 648319). Los autores también desean reconocer a la Comunidad de Madrid por su apoyo al Proyecto FotoArt-CM (S2018/NMT-4367).

Referencias

[1] M. Ni, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, K. Sumathy, Fuel Process. Technol. 87 (2006) 461–472.
[2] M. Ni, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, Int. J. Hydrogen Energy 32 (2007) 3238–3247.
[3] V.A. Goltsov, T.N. Veziroglu, L.F. Goltsova, Int. J. Hydrogen Energy 31 (2006)153–159.
[4] L.P.R. Profeti, E.A. Ticianelli, E.M. Assaf, Int. J. Hydrogen Energy 34 (2009)5049–5060.
[5] M.R. Pai, A.M. Banerjee, A.K. Tripathi, S.R. Bharadwaj. Functional Materials, (2012) 579-606.

[6] T. Ioannides, J. Power Sources 92 (2001) 17–25.
[7] S. Kim, B.E. Dale, Biomass Bioenergy 26 (2004) 75–361.
[8] Y. Sun, J.Y. Cheng, Bioresour. Technol. 83 (2002) 1–11.
[9] J. Llorca, P. Ramírez de la Piscina, J. Sales, N. Homs "Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solutions over oxide catalysts" Chem. Commun. (2001) 641-642
[10] F. Haga, T. Nakajima, H. Miya, S. Mishima "Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol" Cat. Lett. 48 (1997) 223-227
[11] A. N. Fatsikostas, D.I., Kondarides, X.E. Verykios "Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol" Catal. Today 75 (2002) 145 - 155
[12] F. Mariño, G. Baronetti, M. Jobbagy, M. Laborde "Cu-Ni-K/γ-Al2O3 supported catalysts for ethanol steam reforming. Formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal–support interaction" Appl. Catal. A 238 (2003) 41-54
[13] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, P. Ramírez de la Piscina "Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming" J. Catal. 209 (2002) 306-317
[14] J.P. Breen, R. Burch, H.M. Coleman "Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications" Appl. Catal. B 39 (2002) 65-74
[15] C. Diagne, H. Idriss, A. Kiennemann "Hydrogen production by ethanol reforming over Rh/CeO2–ZrO2 catalysts" Catal. Comm. 3 (2002) 565-571
[16] Z. Bian, J. Zhu, H. Li, Solvothermal alcoholysis synthesis of hierarchical TiO2 with enhanced activity in environmental and energy photocatalysis, J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. 28 (2016) 72-86.
[17] V. Müller, P. Schmuki, Efficient photocatalysis on hierarchically structured TiO2 nanotubes with mesoporous TiO2 filling, Electrochem. Commun. 42 (2014) 21-25.
[18] D.S. Conceiç~ao, C.A.L. Graça, D.P. Ferreira, A.M. Ferraria, I.M. Fonseca, A.M. Botelho do Rego, A.C.S.C. Teixeira, L.F. Vieira Ferreira, Photochemical insights of TiO2 decorated mesoporous SBA-15 materials and their influence on the photodegradation of organic contaminants, Microporous Mesoporous Mater. 253 (2017) 203-214.
[19] X.-J. Wang, F.-T. Lin, Y.-J. Hao, S.-J. Liu, M.-L. Yang, TiO2/SBA-15 composites prepared using H2TiO3 by hydrothermal method and its photocatalytic activity, Mater. Lett. 99 (2013) 38-41.
[20] Y. Zhuang, H.-Y. Song, G. Li, Y.-J. Xu, Ti-HMS as a single-site photocatalyst for the gas-phase degradation of benzene, Mater. Lett. 64 (2010) 2491-2493.
[21] H. Chen, Y.-P. Peng, K.-F. Chen, Chia-Hsiang Lai, Yung-Chang Lin, Rapid synthesis of Ti-MCM-41 by microwave-assisted hydrothermal method towards photocatalytic degradation of oxytetracycline, J. Environ. Sci. 44 (2016) 76-87.
[22] D.S. Conceiç~ao, C.A.L. Graça, D.P. Ferreira, A.M. Ferraria, I.M. Fonseca, A.M. Botelho do Rego, A.C.S.C. Teixeira, L.F. Vieira Ferreira, Photochemical insights of TiO2 decorated mesoporous SBA-15 materials and their influence on the photodegradation of organic contaminants, Microporous Mesoporous Mater. 253 (2017) 203-214.
[23] Y. Zhuang, H.-Y. Song, G. Li, Y.-J. Xu, Ti-HMS as a single-site photocatalyst for the gas-phase degradation of benzene, Mater. Lett. 64 (2010) 2491-2493.
[24] Zhao D, Feng J, Huo Q, Melosh N, Freedrickson GH, Chemelka BF, Stucky GD. Triblock copolymer syntheses of mesorporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, Science 1998; 279: 548-52.
[25] Lachheb H, Ahmed O, Houas A, Nogier JP. Photocatalytic activity of TiO2-SBA-15 under UV and visible light. J Photochem Photobio A: Chem. 20111; 226: 1-8.
[26] Serrano DP, Calleja G, Pizarro P, Galvez P. Enhanced photocatalytic hydrogen production by improving the Pt dispersion over mesostructured TiO2. Int J Hydrogen Energy 2014; 39: 4812-19.
[27] Brunauer S, Emmet PH, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. J Am Chem Soc 1938; 60:309-19.
[28] Barrett EP, Joyner LG, Halenda PP. The determination of pore volume and area distribution in porous solids. I: computation from nitrogen isotherms. J Am Chem Soc 1951; 73: 373-80.
[29] Sing KSW, Everett DH, Haul RAW, Moscow L, Pierotti RA, Rouquerol J, Siemieniewska T. Pure Appl Chem 1985; 57:603.
[30] K.Y. Jung, S.B. Park, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 127 (1999) 117–122.
[31] R. van Grieken, J. Aguado, M.J. Lopez-Munoz, J. Marugan, J. Photochem. Photobiol. A 148 (2002) 315–322.

Sistema de concentración solar para el suministro de calor en un proceso de desalinización

R. de. J. García Chávez, A. U. Chávez Ramírez
Centro De Investigación y Desarrollo Tecnológico En Electroquímica, S.C. Parque Sanfandila s/n, Pedro Escobedo, 76703 Santiago de Querétaro, Qro. México.
Rdejesusgarciac@gmail.com
achavez@cideteq.mx

H. Villafan Vidales, I. P. Hernández Rosales
Instituto de Energías Renovables UNAM. Xochicalco, Azteca, C.P. 62588 Temixco, Morelos, México.
hivv@ier.unam.mx
Universidad Autónoma de Nayarit, Área de Ciencias Básicas e Ingenierías. Ciudad de la Cultura "Amado Nervo" Tepic, Nayarit. México C.P. 63155 Tel.
paz.rosales@gmail.com

Resumen—

El desarrollo de tecnologías para la obtención de nuevas fuentes de agua potable, se encuentran latentes para su aplicación principalmente en regiones con una disponibilidad muy baja de agua. Las tecnologías con mayor aplicación en el mundo es la ósmosis inversa y los procesos de destilación, como lo es la de multi-etapa flash y la de múltiple efecto. No obstante, su fuente energética se basa en la combustión de hidrocarburos, por lo que requieren de una alta demanda energética. Por tal motivo, nuevas investigaciones integran el uso de energía renovable con el fin de disminuir la huella de carbono. Los sistemas de concentración solar tienen la capacidad de aportar energía térmica a ciclos de conversión termodinámica, los cuales convierten el calor en energía mecánica y eléctrica. De esta manera aportar agua potable a regiones marginadas de forma sustentable y disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero.

El objetivo del presente trabajo consistió en determinar la eficiencia de un ciclo Rankine orgánico teórico a partir de la radiación incidente, en la ciudad de Tepic Nayarit México para aportar energía a una ósmosis inversa. Se evaluó la radiación incidente en la ciudad para diseñar un concentrador solar de canal parabólico (CCP) a partir de las condiciones climáticas y geográficas de Nayarit, se evaluó la transferencia de calor en las diferentes etapas del equipo CCP, donde se obtuvieron los diferentes coeficientes convectivos y radiativos para dos fluidos de transferencia agua y etilenglicol, así como diferentes perfiles de temperatura a distintas velocidades de flujo.

A partir de los datos obtenidos se simuló un ciclo Rankine orgánico simple para conocer el comportamiento y la eficiencia que se puede obtener a partir de la radiación solar en la región. Se obtuvo la eficiencia del ciclo termodinámico con dos fluidos de trabajo el refrigerante R134a y NH_3.

Palabras clave—Concentración, solar, desalinización, ciclo termodinámico.

I. INTRODUCCIÓN

Según la agencia internacional de energía y el banco mundial, el consumo per cápita es de 3.0 kWh y más del 80% de la generación energética proviene de fuentes de combustibles fósiles. Cerca del 50% de la población mundial se concentra en zonas urbanas que contribuyen el 70% de la emisiones de CO_2 [1]. Entre los años de 2001 y 2007, las emisiones promedias de CO_2 aumentaron 183199 toneladas por año debido a las actividades humanas, lo equivalente a 400 ppm [2]. Los escenarios de consumo de energía proyectan que para el año 2030, la demanda mundial de energía crecerá 60%, con un promedio anual del 1.7%. Esta demanda equivale a 16,500 millones de toneladas de petróleo [3].

El abastecimiento de agua es un problema latente en gran porcentaje de la población, y que requiere de altas cantidades de energía para llevarla hasta su destino en regiones alejadas o marginadas. Por tal motivo, es necesario el diseño y aprovechamiento de tecnología renovable, tal como lo es el uso de la radiación solar. El uso de energías renovables para el abastecimiento de agua potable, es una opción viable, ya que, puede proporcionar la energía requerida en plantas de potabilización o tecnologías de desalinización [2] y [4].

La Asociación Internacional de Desalinización indica que las tecnologías con mayor avance son procesos nuevos como lo es la ósmosis inversa (RO), destilación de baja temperatura y la destilación por membranas [5]. Sin embargo, requieren de un alto consumo energético, la RO requiere de 3.4 kwh/m^3 desalinizado, principalmente para accionar las bombas de presión [6].

El uso de la radiación solar puede proporcionar la energía para los procesos de desalinización, actualmente existen plantas hibridas con celdas fotovoltaicas y ósmosis inversa, sin embargo, la concentración solar se encuentra en estudio ya

que genera gran cantidad de energía mecánica para bombas de alta presión. El acoplamiento de la concentración solar con ósmosis inversa por medio de un ciclo de potencia de vapor, minimiza costos y tiene un bajo impacto ambiental, las emisiones de CO_2 emitidas por la tecnología RO se pueden reducir hasta un 55.6% con un sistema de conversión térmica [7].

Actualmente se ha llevado a cabo estudios donde se evalúa el comportamiento del efecto de la temperatura en acoplamientos de ciclos Rankine orgánicos (ORC) con sistemas termosolares. Diversos autores han propuesto ORC a temperaturas bajas menores a 75°C para la generación de trabajo para ósmosis inversa [8], [9], [10] y [11]. En la Figura 1, se muestra un diagrama del funcionamiento de un sistema termosolar acoplado a un ciclo Rankine y una ósmosis inversa.

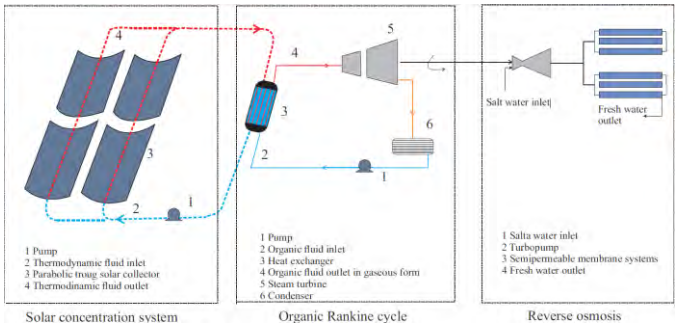


Fig 1. Acoplamiento de un ciclo Rankine con equipos CCP

II. MATERIALES Y METODOS

Determinación de la radiación solar

Se determinó la radiación incidente en Tepic Nayarit con un piranómetro Kipp&Zonnen modelo CM11. Con la Ecuación 1, se obtiene el valor de radiación global donde C es la constante de calibración la que equivale a 4.069e-6 mV*W/m^2. El equipo se instaló en la Universidad Autónoma de Nayarit de 9:00 am a 5:00 pm a una latitud de 21°30´ y una longitud de -104.89°.

$$G = 1000 * \frac{V}{C} \tag{1}$$

Determinación de la radiación efectiva

Se llevó a cabo una evaluación del equipo del concentrador de canal parabólico (CCP), utilizando el método de trazado de rayos y el software SolTrace (National Renewable Energy Laboratory, NREL, EE. UU.). En la Tabla 1, se presentan las propiedades ópticas que se incluyeron en la modelación. Las dimensiones de la superficie reflectiva que se evaluó en SolTrace son 4,4 m^2 y un tubo metálico receptor de 4 m de largo con un diámetro de 0,0254 m.

Tabla 1

Condiciones ópticas de los equipos de concentración solar.		
Propiedades ópticas	***Concentrador***	***Receptor***
Reflectividad	0.9	0.01
Transmisividad	0.00	0.00
Error de inclinación	3.00 mrad	0.0001 mrad
Error de especularidad	0.5 mrad	0.0001 mrad

Transferencia de calor en el CCP

A partir de los datos de radiación obtenidos, se calcularon los coeficientes de transferencia de calor por radiación y convección, los modelos de transferencia de calor utilizados son resultantes de los números de Reynolds obtenidos por la velocidad de flujo y velocidad del viento [12] y [13]. En la Tabla 2, se presentan las condiciones de frontera para conocer el comportamiento de calor en el fluido de transferencia así, como su temperatura final.

Tabla 2

Condiciones de funcionamiento para fluidos de transferencia.		
Parámetros	***Agua***	***Etilenglicol***
Velocidad del viento m/s	1.95-2.7	1.95-2.7
Temperatura ambienta °C	24	24
Flujo másico kg/s	0.01-2	0.01-2
Calor especifico J/Kg K	4180	2408.62
Densidad Kg/m^3	997	1112.13
Número de Prandtl	6.14	164.58

De la Ecuación 2 a la Ecuación 6, se muestran las expresiones para conocer la transferencia de calor en el tubo receptor y la temperatura final del fluido, para lo cual se requiere el cálculo de los coeficientes de transferencia de calor por convección y radiación.

$$U_L = \frac{Q_{loss}}{(T_s - T_a) * A_r} \tag{2}$$

$$T_s = T_{ir} + \alpha \frac{S}{h_c} \tag{3}$$

$$h = \frac{Nu * K_f}{D} \tag{4}$$

$$Q_u = F_R = A_a \left[S - \frac{A_r}{A_a} * U_L (T_s - T_a) \right] \tag{5}$$

$$T_e = T_s - (T_s - T_i) \exp\left(-h * \frac{A_r}{A_a} * Cp \right) \tag{6}$$

Donde: U_L es el coeficiente de perdidas, Q_{loss} tasa de pérdidas de calor, T_{ir} es la temperatura inicial del receptor, α el coeficiente de absorción solar, h_c, el coeficiente combinado entre convección y radiación, F_R factor de vista, A_a área de apertura, S es la concentración de fotones en el receptor, T_e es la temperatura final del fluido, T_s la temperatura del receptor,

T_i es la temperatura inicial del fluido, A_s es el área del receptor, m el flujo másico h el coeficiente convectivo y Cp el calor especifico del fluido.

Ciclo Rankine orgánico

Se optó por el diseño de un ciclo Rankine ideal orgánico simple, el cual opera con un condensador a 10°C y los refrigerantes 134a y NH_3 como fluidos de trabajo, así como con un intercambiador de calor de tubo a contraflujo con un tubo interior de 1.5 cm y un exterior de 3 cm. Se determinó el trabajo generado en la turbina, así como la eficiencia térmica y la relación de retroceso de trabajo del ciclo.

$$W_b = \upsilon_1 \left(P_2 - P_1 \right) \tag{7}$$

$$h_2 = h_1 + W_b \tag{8}$$

$$q_{ent} = h_3 - h_2 \tag{9}$$

$$q_{sal} = h_4 - h_1 \tag{10}$$

$$W_t = h_3 - h_4 \tag{11}$$

$$\eta_T = 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}} \tag{12}$$

Donde: W_b es el trabajo requerido por la bomba del ciclo, v_1 el volumen especifico a la temperatura de entrada del refrigerante, h_1, h_2, h_3 y h_4, corresponden a las entalpías en los diferentes estados del ciclo, q_{ent} el calor producido por el intercambiador y q_{sal} es el calor del condensador, W_t es el trabajo generado en la turbina y η_T es la eficiencia térmica del ciclo.

III. RESULTADOS

La radiación global anual promedio en la región fue de 5.5kW/m^2, lo que se encuentra por arriba de la media nacional, la cual corresponde a 4.5kW/m^2, esto ofrece una oportunidad para la aplicación de tecnologías de conversión fotovoltaica y fototérmica.

Los equipos de concentración solar funcionan a partir de la radiación solar directa, la cual se determinó a partir de la radiación global y los modelos de radiación de Collares-Pereira y Rabl. En la Figura 2, se observa el comportamiento de los promedios de radiación directa por mes, en un periodo de 9:00 -17:00 horas. El mes de abril que corresponde a la estación de primavera cuenta con la mayor radiación incidente promedio en todo el año con 722.1 W/m^2, lo que coloca al estado de Nayarit con un recurso solar alto. El mes con menor radiación directa es enero con 511.73 W/m^2, esto debido a la posición de la Tierra con respecto a la geometría solar. No obstante, sigue siendo un recurso aceptable para el uso de sistemas de concentración solar. En los meses de verano la radiación disminuye debido a la temporada de lluvias que ocasiona alta nubosidad en la región, disminuyendo consigo el recurso solar.

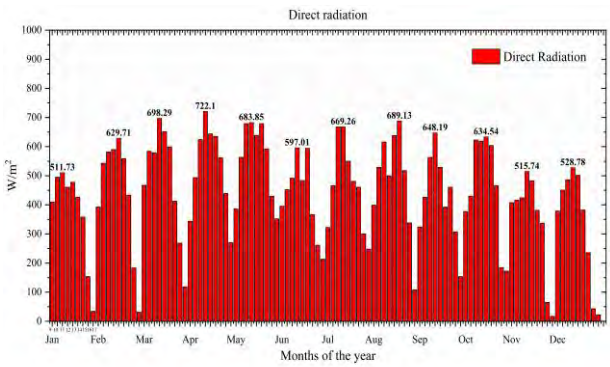


Fig. 2. Radiación directa en la ciudad de Tepic, Nayarit México

En la Figura 3, se observa el comportamiento de la radiación solar concentrada promedio durante un año de operación. A partir del seguimiento solar, se puede determinar la radiación efectiva en el tubo receptor, el cual dependerá directamente de la radiación directa que llegue a la superficie y el factor de concentración del equipo, a partir de estos datos el Software puede determinar la cantidad concentrada de los rayos en el receptor. El software SolTrace arrojó que más del 90% de los fotones arrojados son dirigidos hacia el receptor, lo que indica que el equipo contará con una transferencia de calor altamente efectiva. La mayor radiación efectiva en el mes de abril se presenta entre las 12:00 y 13:00, lo que corresponde al medio día solar en la primavera en Nayarit.

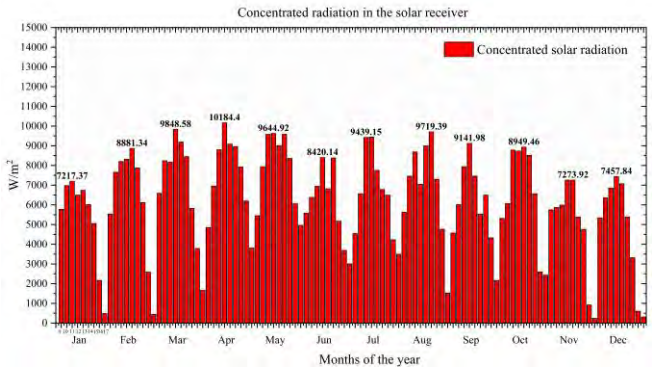


Fig. 3. Radiación concentrada en el recepto metálico.

En la figura 4, se muestran los coeficientes de transferencia de calor para pérdidas de energía hacia el medio ambiente, las pérdidas por convección dependen de la velocidad del viento. En la ciudad de Tepic este parámetro es relativamente bajo, por lo que se puede determinar con un modelo de transferencia por convección natural. El coeficiente convectivo promedio anual es de 28.41 W/m^{2}K, siendo el mes de junio quien presenta la mayor pérdida con 32.25 W/m^{2}K y la menor en diciembre con 25.87 W/m^{2}K. En cuanto al coeficiente de pérdidas por radiación, se relaciona de manera directa con la radiación directa y la temperatura que el receptor pueda alcanzar. Los mayores coeficientes se presentan en abril y mayo con 12.86 W/m^{2}K, debido a que son en estos meses donde mayor radiación incidente hay. Los meses con el menor coeficiente son diciembre y enero con 10.36 W/m^{2}K y 10.75 W/m^{2}K.

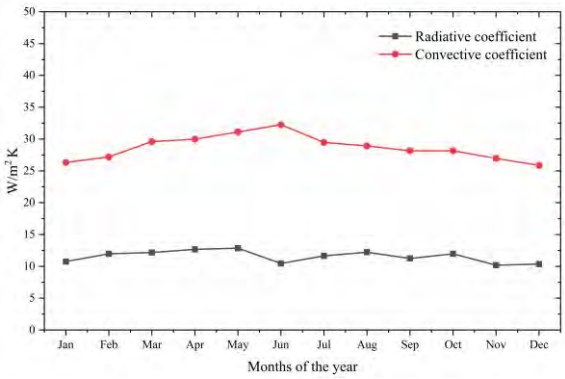


Fig. 4. Coeficientes de pérdidas hacia el medio ambiente.

Para conocer cómo se comportarán los perfiles de temperatura del fluido, es necesario conocer los coeficientes de transferencia de calor hacia el fluido de trabajo. En la figura 5 y 6 presenta el comportamiento del coeficiente por convección para el agua y el etilenglicol como fluidos de trabajo. Se observa que conforme se incrementa el flujo másico en el tubo receptor, los coeficientes convectivos aumentan. En el caso del agua se observan mejor los incrementos cuando el flujo cambia de régimen laminar a transitorio y turbulento. El aumento de la convección favorece la transferencia de calor hacia el fluido, por lo que se verá reflejada en los perfiles de temperatura.

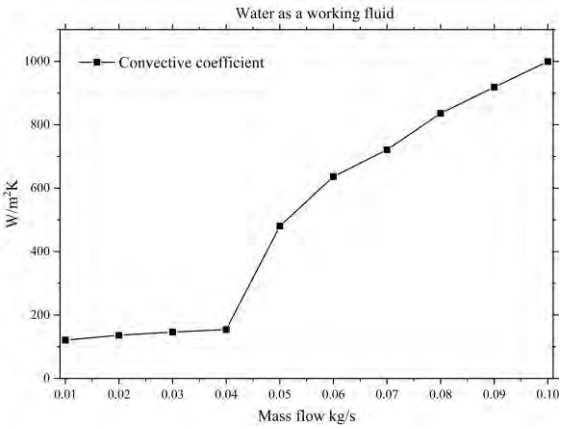


Fig. 5. Comportamiento del coeficiente de transferencia con respecto a la velocidad de flujo para el agua.

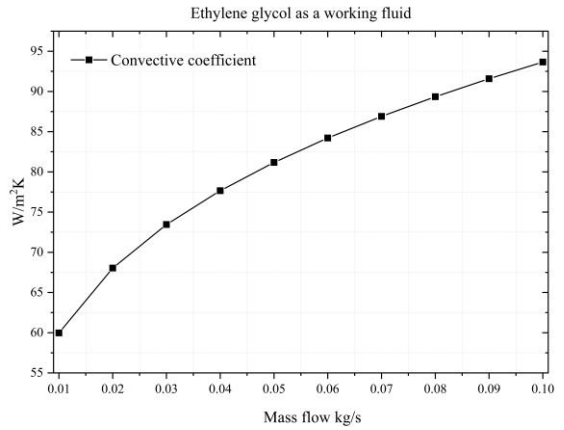


Fig. 6. Comportamiento del coeficiente de transferencia con respecto a la velocidad de flujo para el etilenglicol.

En la Figura 7, se muestra una comparación de los perfiles de temperatura entre el agua y el Etilenglicol, con 409 W/m^2 de radiación directa, en este caso los fluidos son evaluados durante el paso en el receptor sin recirculación.

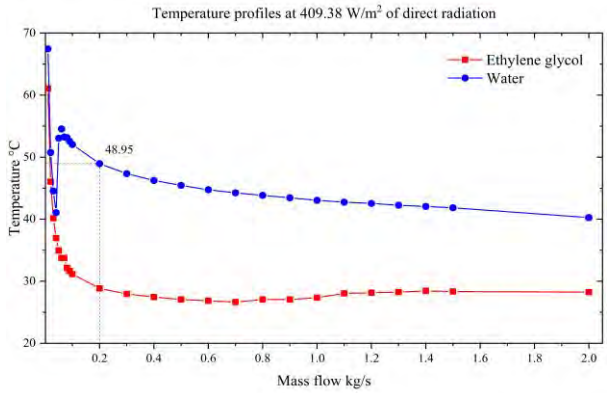


Fig. 7. Comparación de los perfiles de temperatura entre agua y etilenglicol.

El agua presenta los mayores perfiles de temperatura, no obstante, su punto de ebullición es bajo con respecto al Etilenglicol, por lo que este tiene mayor estabilidad térmica. A partir de 0.2 kg/s ambos fluidos se estabilizan y sus incrementos en la temperatura son bajos.

Los perfiles de temperatura se pueden elevar con mayor tiempo de retención en el tubo receptor con un mecanismo de recirculación, para aprovechar el calor en un intercambiador que permita una transferencia de calor hacia un fluido orgánico en un ciclo de potencia.

De forma teórica el concentrador solar CCP, puede tener una eficiencia promedio de 56% con la radiación incidente en Tepic, esta eficiencia térmica corresponde a los equipos de concentración solar de media temperatura. Sin embargo, se puede elevar teniendo un seguimiento solar altamente eficiente, así como el estudio de nuevos fluidos de trabajo que permitan una transferencia de calor más rápida y eficiente.

Para el ciclo de potencia se evaluaron dos fluidos de trabajo, el R-134a y el NH_3. Se determinó el trabajo requerido, así como el generado por el ciclo de potencia. Con los datos obtenidos del concentrador solar se alimentó el intercambiador de calor, que opera a una tasa de velocidad de transferencia de calor de 22.541 W/m^2 y un coeficiente de pérdidas de 23.073 W/m^{2}K, el coeficiente convectivo en el refrigerante es de 24.607 W/m^{2}k. En el caso del agua como fluido de transferencia el coeficiente por convección promedio es 370.6W/m^{2}K y 136.25 W/m^{2}K para el etilenglicol. Para el NH_3 la tasa de transferencia de calor es de 23.377 W/m^2, el coeficiente de pérdidas es de 345.93W/m^{2}K y el coeficiente convectivo es de 5798.8W/m^{2}K.

En la figura 8, se muestra el trabajo requerido por la bomba que alimenta el ciclo Rankine orgánico, la cual depende de la entalpia para la temperatura de salida del intercambiador de calor. La temperatura de salida dependerá

del calor absorbido por el agua o el etilenglicol y la radiación incidente.

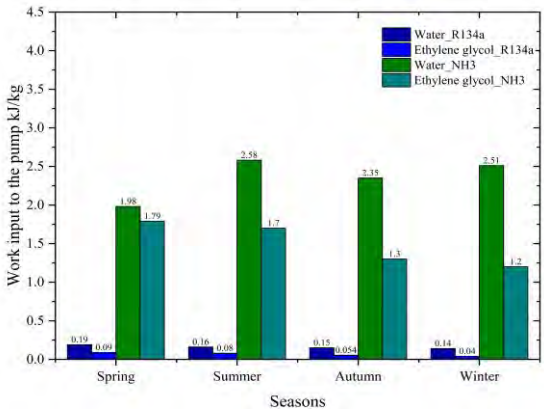


Fig.8. Trabajo requerido por la bomba en el ciclo de Rankine.

En la Figura 9, se presenta el trabajo generado en la turbina de vapor para ambos fluidos, en el caso del NH_3, se obtiene una cantidad de trabajo mayor que en el R134a, lo que indica una mayor eficiencia en ciclo de potencia si se utiliza amoniaco como fluido de trabajo. El trabajo que produce la turbina puede activar una turbobomba a alta presión para su uso en una ósmosis inversa de bajo caudal para desalinizar agua, ya que, el trabajo que produce la bomba equivale de 3.6 kWh a 17.64 kWh. La energía requerida por la bomba de la RO es de 3.4kW/m^3 producido. La relación de trabajo de retroceso con respecto a la bomba de alimentación es 0.01 para el caso del NH_3 y 0.012 para el R134a, lo que indica que el trabajo requerido por la bomba es muy bajo con respecto al trabajo generado en el ciclo de potencia.

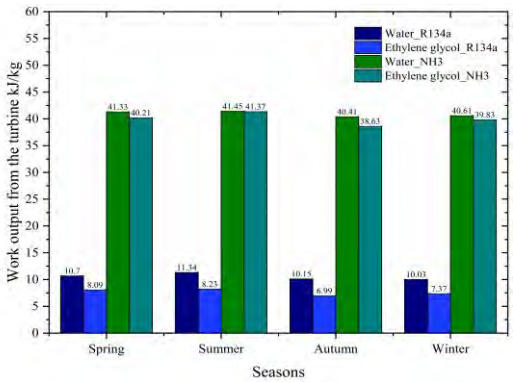


Fig. 9. Trabajo producido por la turbina en el ciclo de Rankine.

Se puede observar que en el caso del agua como fluido de transferencia de calor tiene mejores resultados que el etilenglicol, sin embargo, el calentamiento de agua puede ocasionar un cambio de fase antes de llegar al intercambiador de calor lo que complica su uso. En el caso del etilenglicol cuenta con una estabilidad térmica mayor que el agua, lo que ayuda a una mejor transferencia de calor.

En la Figura 10, se muestra la eficiencia promedio del ciclo Rankine orgánico la cual es de 53% para el agua y 48% para el etilenglicol en el caso del R134a. Para el NH_3 la eficiencia es mayor con una eficiencia promedio de 78% utilizando agua como fluido de transferencia y 69.25% para el caso del etilenglicol. Por tal motivo, el amoniaco es una mejor opción para utilizarse como fluido de trabajo en un ciclo Rankine orgánico, no obstante, se requiere del estudio de más fluidos orgánicos que permitan una alta eficiencia del ciclo de potencia.

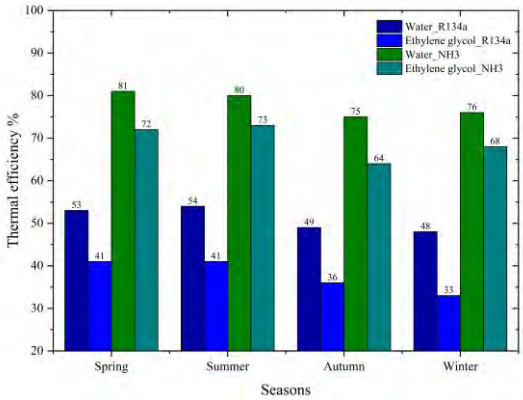


Fig.10. Eficiencia térmica del ciclo de Rankine.

IV. CONCLUSIONES

La medición de radiación en Tepic Nayarit permitió conocer que la radiación solar en la región es un recurso que se puede utilizar para la aplicación de sistemas de conversión de fototérmica, como lo son las tecnologías de desalinización. La transferencia de calor permitió conocer los perfiles de temperatura a partir de la concentración de rayos en un receptor solar. El agua puede absorber mayor calor en menor tiempo que otros fluidos de trabajo, no obstante, su punto de ebullición dificulta su uso en sistemas de conversión de energía térmica-mecánica, el etilenglicol cuenta con mayor estabilidad térmica, lo que lo hace ideal para su uso en intercambiadores de calor para el calentamiento de refrigerantes con bajo punto de ebullición.

Conocer el comportamiento del calor en el concentrador solar, permitió evaluar un ciclo termodinámico del tipo Rankine orgánico con una eficiencia promedio de 48 a 53% con picos de hasta 63% para R134a y hasta 81% para el NH_3, esta se puede incrementar con intercambiadores de calor más eficientes que permitan una mejor transferencia de calor o elevando la eficiencia del concentrador solar con sistemas de control para ciertos parámetros como mantener las velocidades de flujo constante a cierta radiación incidente.

Referencias

[1] WorldBank. *Fossil fuel energy consumption (% of total)*. 2015 [cited 2019 26/02/2019]; Available from: https://data.worldbank.org/indicator/EG.USE.COMM.FO.ZS.

[2] Belessiotis, V., S. Kalogirou, and E. Delyannis, *Thermal Solar Desalination: Methods and Systems*. 2016: Elsevier.

[3] Solangi, K.H., et al., *A review on global solar energy policy*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011. **15**(4): p. 2149-2163.

[4] Aggarwal, P. and S. Jain, *Energy demand and CO2 emissions from urban on-road transport in Delhi: current and future projections under various policy measures*. Journal of Cleaner Production, 2016. **128**: p. 48-61.

[5] IDA. *Desalination-An*. 2015; Available from: http://idadesal.org/desalination-101/desalination-overview/.

[6] Lechuga, J., M. Rodríguez, and J.J.I. Lloveras, *Análisis de los procesos para desalinización de agua de mar aplicando la inteligencia competitiva y tecnológica*. 2007. **11**(3).

[7] Antipova, E., et al., *Multi-objective design of reverse osmosis plants integrated with solar Rankine cycles and thermal energy storage*. Applied Energy, 2013. **102**: p. 1137-1147.

[8] Ksayer, E.B.L., *Design of an ORC system operating with solar heat and producing sanitary hot water*. Energy Procedia, 2011. **6**: p. 389-395.

[9] Yang, M.-H. and R.-H. Yeh, *Analyzing the optimization of an organic Rankine cycle system for recovering waste heat from a large marine engine containing a cooling water system*. Energy Conversion and Management, 2014. **88**: p. 999-1010.

[10] Helvaci, H.U. and Z.A. Khan, *Thermodynamic modelling and analysis of a solar organic Rankine cycle employing thermofluids*. Energy Conversion and Management, 2017. **138**: p. 493-510.

[11] Manolakos, D., et al., *Design of an autonomous low-temperature solar Rankine cycle system for reverse osmosis desalination*. Desalination, 2005. **183**(1): p. 73-80.

[12] Çengel, Y.A. and A.J. Ghajar, *Transferencia de calor y masa. Fundamentos y*. 2011.

[13] Duffie, J.A., W.A. Beckman, and W. Worek, *Solar engineering of thermal processes*. Vol. 3. 2013: Wiley Online Library.

Diseños óptimos locales múltiples en redes de intercambio de calor con topología preestablecida

Rosa I. Núñez-Serna, 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*— La integración térmica puede representar ahorros en los costos del uso de la energía e incrementos en la eficiencia de procesos químicos, lo cual se traduce en incrementos en la ganancia para las empresas. Es por esto que el estudio de redes de intercambio de calor (RIC) es importante dentro de la ingeniería de sistemas de proceso. El objetivo es determinar una configuración de red y sus condiciones de operación de manera óptima, minimizando el costo total anual que incluye el costo de servicios auxiliares y el costo de capital. Muchas metodologías de síntesis han sido desarrolladas para el diseño de RIC. Sin embargo, debido a las características combinatorias y no convexas involucradas, frecuentemente se reportan en la literatura diseños óptimos locales múltiples desarrollados sobre una misma topología de red. En este trabajo se presentan una formulación de programación no lineal (PNL) y una metodología de multi-arranque estocástico para buscar determinar todos los diseños óptimos locales contenidos en una topología pre-establecida de red. El modelo de PNL utilizado se construye sobre un diagrama de malla por etapas, que permite capturar diversos elementos topológicos que no incluyen las superestructuras tradicionales de RIC. La representación hecha permite que en el modelo de PNL no se requieran balances de energía en los mezcladores, lo que reduce el número de no convexidades en el modelo. Se presenta un caso de estudio de la literatura para el que tres grupos de investigación han reportado diseños diferentes contenidos por una misma topología. Los resultados obtenidos con el modelo y enfoque de solución utilizados incluyen 10 diseños óptimos locales diferentes a los de la literatura. La naturaleza sub-óptima de los diseños de la literatura queda demostrada por el mejor diseño desarrollado en este trabajo.**

Keywords—redes de intercambio de calor; diseño óptimo; programación no lineal; multi-arranque estocástico.

I. INTRODUCCIÓN

La integración de calor es uno de los elementos clave en el diseño de una planta química debido a que contribuye de forma positiva a disminuir el consumo total de energía. El objetivo consiste en utilizar de forma económica y eficiente el calor disponible en las corrientes de proceso calientes para transferir energía a las corrientes frías del proceso. La síntesis de redes de intercambio de calor plantea diseñar el sistema de recuperación de calor entre corrientes de proceso con el menor costo total anual (CTA) posible.

Debido al importante papel que juega el problema de síntesis de redes de intercambio de calor (RIC) en el diseño de plantas de proceso, durante las últimas cuatro décadas diversas metodologías de síntesis han sido propuestas en la literatura. La síntesis de RIC se caracteriza por ser un problema de optimización combinatorio, no lineal y no convexo. Furman y Sahinidis [1] afirman que este problema pertenece a una clase de problemas de optimización particularmente difíciles conocidos como NP-duros en el sentido fuerte. Por esta razón, es frecuente que las metodologías de síntesis disponibles generen con frecuencia diseños sub-óptimos que no representan las mejores características en términos del CTA. Por otra parte, la optimización de RIC con topología pre-establecida también se caracteriza por ser un problema de optimización no convexo que puede generar multiplicidad de óptimos locales y por lo tanto, convergencia a soluciones de poca calidad. La calidad del óptimo local determinado utilizando métodos basados en programación matemática tiene una fuerte dependencia del punto de arranque.

Varios autores han abordado el problema de diseño óptimo de RIC con topología pre-establecida con modelos y técnicas de programación no lineal (PNL). Yee y Grossmann [2] resuelven sub-problemas de PNL para reducir el costo de diseños con mezclado isotérmico determinados previamente con su modelo SYNHEAT de programación no lineal entera mixta. Morton [3] describe un modelo de PNL para optimizar un diseño de red de máxima recuperación de energía y propone una metodología de programación cuadrática secuencial como estrategia de solución, obteniendo múltiples óptimos locales en varios niveles de costo que contienen diferentes subconjuntos de intercambiadores del diseño inicial. Bochenek y col. [4] emplean un modelo de PNL y una estrategia de solución basada en algoritmos genéticos para la optimización de una red de intercambio de calor con estructura dada, permitiendo eliminar intercambiadores de calor para minimizar el costo. Myankooh y Shafiei [5] desarrollaron un algoritmo de colonias de hormigas para la solución de un modelo de PNL con el fin de determinar diseños óptimos en redes de intercambio de calor prediseñadas, pero limitándose a estructuras sin divisiones de corrientes. Núñez-Serna y Zamora [6] desarrollaron una estrategia híbrida de optimización con multi-arranque estocástico que permite optimizar una variedad de diseños que surgen típicamente de las metodologías de síntesis, incluyendo características tales como divisiones de corrientes, mezclado no isotérmico, múltiples

intercambiadores sobre una misma sub-corriente y servicios auxiliares intermedios. El método propuesto por estos autores combina de forma iterativa la inicialización aleatoria de variables de decisión con la solución de un modelo de PNL que minimiza el CTA de la red, de esta forma es posible evaluar diferentes regiones del espacio de solución determinando múltiples óptimos locales.

El objetivo de este trabajo consiste en presentar los elementos esenciales del modelo de PNL y el enfoque de optimización desarrollados por Núñez-Serna y Zamora [6] para RIC con topología pre-establecida. Se aborda un caso de estudio de la literatura para el que tres diferentes grupos de investigación han reportado diseños con la misma topología, pero diferentes condiciones de operación y CTA. A través de la determinación de las soluciones óptimas locales contenidas en el modelo de PNL de la referida topología de red, se demuestra que ninguna de las soluciones de la literatura corresponde a un diseño óptimo global.

II. Metodología

A. *Enunciado del problema*

El problema de determinar un diseño óptimo para redes de intercambio de calor se establece como sigue: se dispone de un conjunto de corrientes de proceso calientes que deben ser enfriadas y un conjunto de corrientes de proceso frías que deben ser calentadas. Asociados a cada corriente de proceso, se conocen su flujo de capacidad calorífica, que es el producto del flujo másico y la capacidad calorífica, su temperatura de suministro y su temperatura objetivo, ligada con un parámetro que define si ésta última es conocida o no. Se tienen disponibles un conjunto de servicios auxiliares de calentamiento y un conjunto de servicios auxiliares de enfriamiento. Adicionalmente, se cuenta con el diagrama de malla de una red de intercambio de calor viable, que permite realizar los intercambios de calor necesarios para que todas las corrientes de proceso alcancen sus temperaturas objetivo. Se busca determinar las distribuciones de temperaturas, flujos de capacidad calorífica, cargas térmicas, y áreas que minimicen el costo total anual de la red de intercambio de calor.

La descripción del problema de optimización de redes de intercambio de calor abordado incluye también las siguientes suposiciones: i) los flujos de capacidad calorífica toman valores constantes, calculados a una temperatura promedio; ii) no ocurren cambios de fase en las corrientes de proceso; iii) los equipos de intercambio de calor son de coraza y tubo de un solo paso a contracorriente; iv) se conocen los coeficientes de película para la transferencia de calor de todas las corrientes, o el coeficiente global para la transferencia de calor en todos los intercambiadores; v) se especifica una diferencia mínima de temperaturas para el intercambio de calor, EMAT; vi) se conocen los costos unitarios de los servicios de calentamiento y enfriamiento; y vii) los costos de capital se calculan mediante expresiones de la forma, $C = c + a\,A^{b}$, donde a, b y c, son parámetros que dependen del intercambiador, y A es el área de intercambio de calor. Los costos de capital se anualizan multiplicando C por un factor r.

B. *Representación de redes de intercambio de calor*

De acuerdo con la descripción del problema abordado en este trabajo, se cuenta inicialmente con el diagrama de malla de una red de intercambio de calor viable que resuelve un problema particular de síntesis. La Fig. 1 presenta un diagrama de malla ilustrativo para una red con dos corrientes de proceso calientes y tres corrientes de proceso frías, con tres equipos de recuperación de calor, un equipo con servicio de calentamiento para cada corriente fría, y un equipo con servicio de enfriamiento para cada corriente caliente. En el diagrama ilustrativo de la Fig. 1, la corriente H1 se divide generando dos sub-corrientes que intercambian calor con las corrientes C2 y C3 en los equipos con etiquetas 1 y 2, respectivamente. Las corrientes y sub-corrientes de proceso, así como las corrientes agregadas de servicios de calentamiento y enfriamiento se enumeran consecutivamente como aparecen o como es necesario agregarlas, en el diagrama.

Para facilitar el modelado, el diagrama de malla se ha seccionado en etapas que se enumeran de izquierda a derecha e incluyen, cada una de ellas, un solo equipo de intercambio de calor. Los divisores y mezcladores de la red se colocan en puntos que coinciden con las fronteras de las etapas de la red. Se dice que una sub-corriente de proceso está presente en las etapas de la red contenidas entre el divisor y el mezclador que dicha sub-corriente conecta; también se dice que dicha sub-corriente no está presente en el resto de las etapas de la red. Así, la red de intercambio de calor presentada en la Fig. 1 incluye un total de 12 corrientes y 8 etapas, teniendo a las sub-corrientes de H1 presentes en las etapas de red 4 y 5; con dichas sub-corrientes no presentes en las etapas 1, 2, 3, 6, 7, 8.

Esta representación con un diagrama de malla por etapas permite capturar diversos elementos topológicos como: redes sin división de corrientes, con división de corrientes de proceso en dos o más sub-corrientes, redes con una corriente o múltiples corrientes de servicios auxiliares, esto es, múltiples enfriadores o calentadores, apareamientos entre sub-corrientes y entre alguna sub-corriente y un servicio auxiliar en calentadores o enfriadores intermedios, o bien, equipos de intercambio de calor en serie para una misma sub-corriente, entre otros; cabe mencionar que no es posible representar múltiples divisores en una misma corriente de proceso.

C. *Modelo de programación no lineal*

El modelo matemático de PNL presentado por Núñez-Serna y Zamora [6] permite la optimización de redes de intercambio de calor con topología preestablecida enfocado en minimizar el costo total anual de la red; se formula utilizando conceptos básicos de teoría de conjuntos para traducir a un lenguaje matemático el diseño base. El modelo es de carácter no convexo por la presencia de términos no lineales como son, la función objetivo que representa una función cóncava univariada, términos lineales fraccionales en el cálculo del área de intercambio de calor, términos bilineales en los balances de energía cuando existen divisiones de corrientes y la diferencia media logarítmica de temperatura en las restricciones; la propuesta permite modelar mezclado no isotérmico sin la necesidad de plantear el balance de energía en mezcladores, lo cual excluye esta ecuación no lineal y no convexa del modelo.

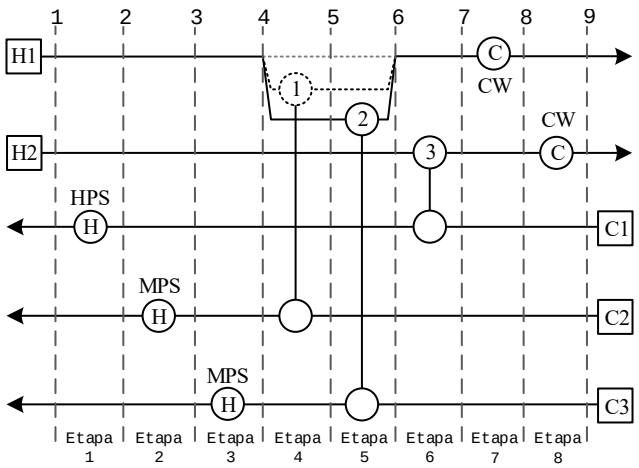


Figura 1. Diagrama de malla en etapas para una RIC

En este trabajo se representa, de manera sintética, el modelo matemático empleado para la optimización de redes de intercambio de calor con topología pre-establecida minimizando el costo total anual de la red, modelo (P):

$$\text{Min} \quad f(x) \tag{1}$$

sujeto a

$$h(x) = 0 \tag{2}$$

$$x \in X \subseteq R^n \tag{3}$$

Donde: $f(x)$: $R^n \rightarrow R$ y $h(x)$: $R^n \rightarrow R^m$.

El problema entonces consiste en la determinación de las soluciones óptimas locales de (P).

La función objetivo de costo total anual (CTA) se presenta en (1) e incluye términos no convexos en la función de área de los equipos de intercambio de calor. Las restricciones representadas por la ecuación (2) son: los balances de energía, balances de masa en los divisores, diferencias de temperaturas, propagaciones de temperaturas y asignación de temperaturas de suministro y objetivo de cada corriente. Las cotas de las variables se representan en (3). La diferencia media logarítmica de temperatura en los intercambiadores de calor introduce dificultades numéricas al indeterminares cuando las diferencias de temperaturas del lado caliente y frío de algún intercambiador de calor son iguales; esta expresión puede sustituirse por la aproximación propuesta por Chen [7] o la aproximación propuesta por Paterson [8], no obstante, estas aproximaciones también son no lineales e introducen no convexidades en el modelo.

Para determinar la propagación entre temperaturas intermedias en el diagrama de malla por etapas, para el caso de etapas consecutivas donde no ocurren intercambios de calor directos en alguna de las corrientes de proceso, sub-corrientes y corrientes de servicios auxiliares, es necesario establecer ecuaciones lineales. También, se plantean los balances de energía para las corrientes de proceso que se dividen, en los equipos de intercambio de calor cuando es alguna de sus sub-corrientes que intercambia calor, esto es lo que permite excluir los balances de energía en los mezcladores, reduciendo los términos no convexos en el modelo (P). En las asignaciones de temperatura se considera a las sub-corrientes por las corrientes de proceso que les dan origen.

D. Procedimiento de solución con multi-arranque estocástico

Debido a la naturaleza no convexa del modelo (P), existe la posibilidad de que existan múltiples soluciones óptimas locales, tomando en consideración que la calidad del óptimo local determinado utilizando métodos basados en programación matemática tiene una fuerte dependencia del punto de arranque, se describen elementos esenciales del enfoque de optimización de multi-arranque estocástico en dos fases.

La estrategia de optimización en dos fases, presenta una estrategia iterativa basada en un multi-arranque estocástico, que comprende seleccionar de manera aleatoria el valor inicial de las variables de decisión del problema: cargas térmicas, temperaturas, fracciones de flujo y diferencias de temperaturas, esto es, un punto inicial diferente, x^i, desde el cual se resuelve el modelo en cada iteración para realizar una exploración adecuada de la región factible. Las estrategias multi-arranque para generar los diferentes puntos de inicio aleatorios varían desde técnicas de muestreo sencillas hasta procedimientos más elaborados. Una manera de generar los puntos de inicio es utilizando una rutina de generación de números pseudo-aleatorios. Específicamente, las cotas superior e inferior de la variable seleccionada se usan para calcular los valores mediante la siguiente relación:

$$v = v^L + R_v^i \, (v^U - v^L)$$

Donde R_v^i es un número aleatorio con una distribución uniforme de probabilidad en el intervalo (0,1), muestreado independientemente para cada variable de decisión v en cada iteración.

La metodología de optimización en dos fases con multi-arranque estocástico para la optimización de redes de intercambio de calor se presenta de manera esquemática en la Fig. 2. El algoritmo inicia estableciendo el número de iteraciones en N, lo que se utiliza como criterio de paro. También se establece el contador de iteraciones i en cero y el valor del costo total anual CTA* en infinito. El siguiente paso consiste en calcular las cotas de las variables de decisión del problema. En seguida, se inicia de forma iterativa la Fase Global del algoritmo que consiste en determinar el punto de inicio de manera aleatoria, se incrementa en uno el contador de iteraciones y en la Fase Local se resuelve el modelo no convexo (P); cuando el resolvedor termina, si se determina una solución factible asociada a los valores de x^i, con su costo total anual CTA^i, se compara el valor de esta solución con el mejor valor del costo total anual y en caso de mejoras en el costo se actualiza el valor de CTA*, también se asigna el valor de x^i a la mejor solución obtenida, x^*. El algoritmo termina cuando se alcanza el número de iteraciones N fijadas inicialmente por el usuario.

Durante todo el proceso de solución se guarda registro de todas las soluciones óptimas locales diferentes que se determinan, dando al usuario la opción de comparar las características de cada diseño.

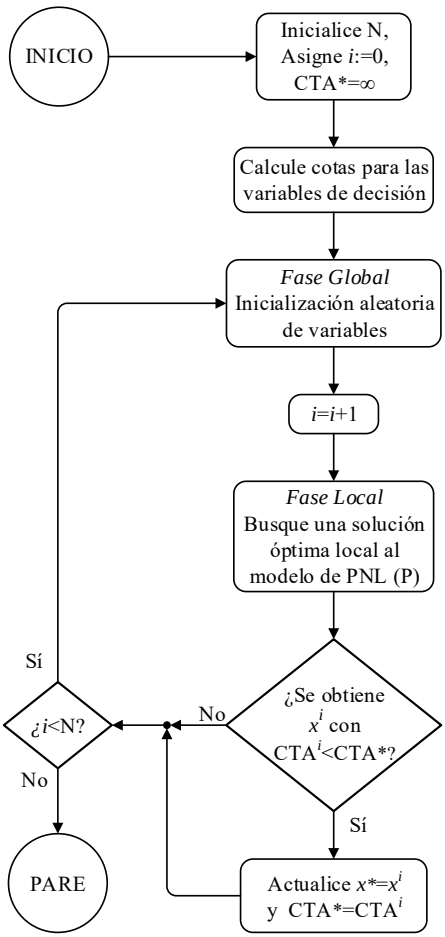


Figura 2. Metodología de optimización en dos fases con multi-arranque estocástico

III. Resultados y su discusión

El modelo (P) y el algoritmo de multi-arranque estocástico en dos fases se implementaron en el ambiente de GAMS [9], utilizando CONOPT 3 como resolvedor de los problemas de PNL de la fase local del algoritmo. El caso de estudio abordado se resolvió en una computadora personal con 16 GB de RAM y un procesador operando a 3.4 GHz. La aproximación de Paterson [8] se utilizó como reemplazo de la diferencia media logarítmica de temperaturas (DMLT) en el modelo de PNL, sin embargo, las soluciones obtenidas se revisan y se reevalúan utilizando la DMLT rigurosa reportando el CTA para este último valor. Para efectos de comparación, si es necesario, también se reportan algunos costos totales anuales evaluados con la aproximación de Chen [7] CTA^C o con la aproximación de Paterson [8] CTA^P.

A. *Caso de estudio*

El caso de estudio abordado considera la optimización de una RIC para un problema con servicios auxiliares múltiples. Los datos e información de costos se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Datos del caso de estudio (Shenoy y col. [10])

CORR.	TS (°C)	TO (°C)	F (kW °C^{-1})	Costo ($ kW^{-1} yr^{-1})
H1	155	85	150	-
H2	230	40	85	-
C1	115	210	140	-
C2	50	180	55	-
C3	60	175	60	-
HPS	255	254	-	70
MPS	205	204	-	50
LPS	150	149	-	20
CW	30	40	-	10
AC	40	65	-	5

h= 0.5 kW m^{-2} °C^{-1} para todas las corrientes
Costo de equipos ($) = 13000+1000 [Área (m^2)]$^{0.83}$
Factor de anualización = 0.322 año^{-1}

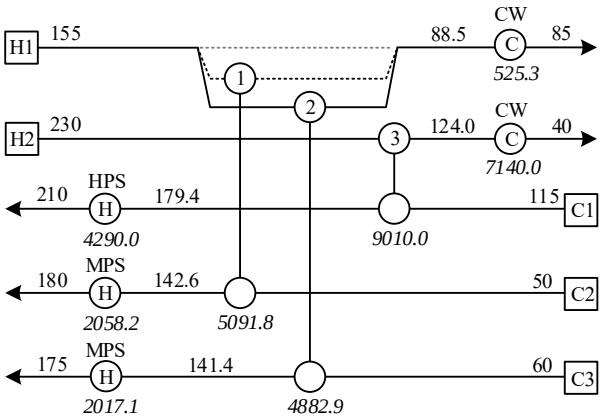
El problema involucra dos corrientes de proceso calientes y tres corrientes de proceso frías. Los servicios auxiliares de calentamiento incluyen vapor de presión alta HPS, vapor de presión media MPS y vapor de presión baja LPS. Los servicios auxiliares de enfriamiento incluyen el uso de agua CW y de aire AC.

Para el problema abordado, tres diferentes grupos de investigación han reportado diseños con la misma topología, pero diferentes condiciones de operación y CTA. La Fig. 3a presenta un diseño de red desarrollado por Ponce-Ortega y col. [11] con un calor total recuperado de 18,984.7 kW y un CTA revisado de $1,117,998.59; La Fig. 3b muestra un diseño obtenido por Huang y Karimi [12] con un calor total recuperado de 18,806.6 kW y un CTA revisado de $1,120,969.51; finalmente, la Fig. 3c presenta un diseño generado por Na y col. [13] con un calor total recuperado de 19,038.3 kW y un CTA revisado de $1,117,538.50. Los tres grupos de investigación obtuvieron sus resultados utilizando metodologías simultáneas de síntesis resolviendo modelos de programación no lineal entera mixta.

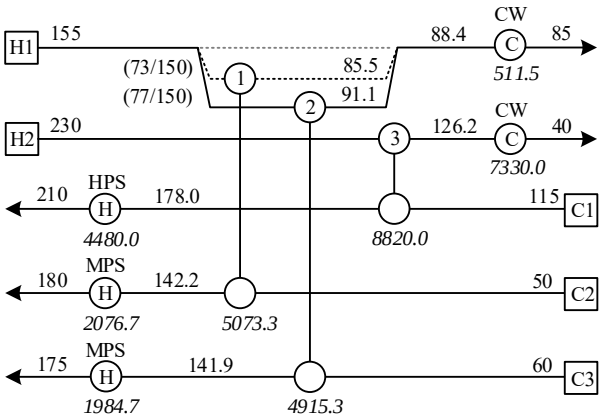
B. *Diseños óptimos locales múltiples*

El hecho de que diferentes autores reporten, para el problema abordado, tres soluciones diferentes sobre una misma topología de red, sugiere investigar la posibilidad de determinar condiciones que hayan sido omitidas por las metodologías de síntesis, que permitan obtener mejoras en el CTA del diseño de red a optimizar. Por ese motivo, este trabajo se ha propuesto determinar todas las soluciones óptimas locales contenidas por el modelo (P) que captura la topología de red mostrada en la Fig. 3. La topología considerada incluye un total de 8 equipos de intercambio de calor, con tres equipos de recuperación de calor, un calentador que utiliza HPS, dos calentadores que utilizan MPS y dos enfriadores con agua de enfriamiento CW. La topología también incluye un divisor y un mezclador de sub-corrientes para la corriente caliente H1.

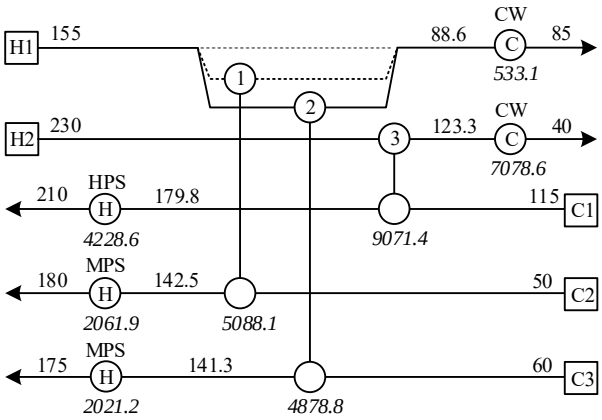
La búsqueda de soluciones óptimas locales se efectúa llevando a cabo 10,000 iteraciones del algoritmo de multi-arranque estocástico, requiriéndose un tiempo total de CPU igual a 97.28 s, esto con el objetivo de asegurar con cierta certidumbre, la determinación de todos los óptimos locales posibles.



(a) Diseño de Ponce-Ortega y col. (2010) con CTAR^{C}=$1,121,175 (CTA revisado=$1,117,998.59)



(b) Diseño de Huang y Karimi (2014) con CTAR^{P}=$1,120,271 (CTA revisado=$1,120,969.51)



(c) Diseño de Na y col. (2015) con CTAR^{C}=$1,120,619 (CTA revisado=$1,117,538.50)

Figura 3. Diseños presentados en la literatura para el caso de estudio

A pesar de la aparente simplicidad de la estructura optimizada, el modelo de PNL con la estrategia con multi-arranque estocástico, permite determinar 10 soluciones óptimas locales que se reportan en la Tabla 2, junto con las tres soluciones reportadas en la literatura. En la Fig. 4 se presenta el mejor diseño de red obtenido con un CTA de $1,116,786.86 y un calor total recuperado de 19,089.7 kW; dicho diseño mantiene los 8 equipos de la topología optimizada pero con una redistribución de los valores de las variables de decisión, lo que hace posible obtener una solución con un CTA menor a lo reportado previamente en la literatura. Adicionalmente en la Tabla 2 se puede apreciar que los restantes 9 óptimos locales determinados eliminan hasta tres de los equipos presentes en la topología original de la red, no obstante, para el problema abordado resulta contraproducente eliminar equipos al limitar la capacidad de la red de recuperar calor de forma eficiente, traduciéndose en mayores requerimientos de servicios auxiliares y costos elevados. Dicho lo anterior es importante mencionar que los 10 diferentes diseños obtenidos presentan diferencias en CTA, número de equipos utilizados, calor total recuperado, temperaturas intermedias, etc.

El hecho de que el diseño de la Fig. 4 presente un CTA menor que los reportados por los diseños de la Fig. 3, demuestra que los diseños reportados en la literatura representan soluciones sub-óptimas del problema de diseño óptimo definido por la topología estudiada. Adicionalmente, el diseño de la Fig. 4 no solo presenta el menor CTA, sino que también disminuye el consumo de servicios auxiliares, particularmente, menor consumo de HPS.

IV. Conclusiones

La optimización de redes de intercambio de calor con topología pre-establecida se ha abordado en este trabajo. Para resolver el problema de diseño óptimo, se ha utilizado un modelo de PNL que minimiza el costo anual total de la red y una metodología de optimización con multi-arranque estocástico en dos fases. Se aborda un caso de estudio de síntesis de RIC de la literatura para el que tres diferentes grupos de investigación han reportado diseños con la misma topología, pero diferentes condiciones de operación y CTA.

Los resultados obtenidos con el modelo y enfoque de solución utilizados incluyen 10 diseños óptimos locales diferentes a las soluciones publicadas en la literatura. La naturaleza sub-óptima de los diseños de la literatura queda demostrada por el mejor diseño desarrollado en este trabajo. Los resultados demuestran, a través de la determinación de las soluciones óptimas locales del modelo de PNL de la referida topología de red, que ninguna de las soluciones de la literatura corresponde a un diseño óptimo global.

Los resultados obtenidos mediante la aplicación del enfoque de optimización utilizado, muestran que en el mejor de los casos, es posible obtener diseños de red alternativos con costos anuales totales mejorados, con diferentes distribuciones de las variables de decisión. Lo anterior sugiere que algunas de las metodologías de síntesis no concluyen en diseños de red con las mejores características en términos del CTA. La estrategia de optimización utilizada, representa una opción versátil que puede ser equipada como etapa final de las metodologías de síntesis, para llevar al límite posibles mejoras en el CTA.

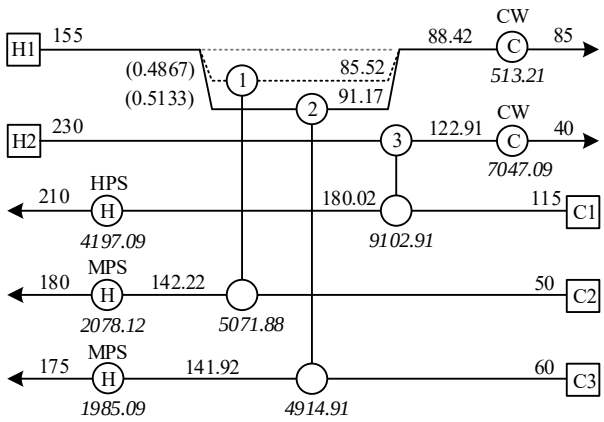


Figura 4. Mejor diseño obtenido para el caso de estudio con CTA=$1,116,786.86 ($CTA^P$=$1,115,868.86; CTA^C=$1,119,971.12)

Tabla 2. Características de diseños óptimos locales

Fuente	No. equipos	HPS (kW)	MPS (kW)	Qrec (kW)	Frec.	CTA ($ año^{-1})
Ponce-Ortega y col. [11]	8	4290.0	4075.3	18984.7	–	1,117,998.59
Huang y Karimi [12]	8	4480.0	4061.4	18808.6	–	1,120,969.51
Na y col. [13]	**8**	**4228.6**	**4083.1**	**19038.3**	**–**	**1,117,538.50**
Este trabajo, Fig. 4	**8**	**4197.1**	**4063.2**	**19089.7**	**4396**	**1,116,786.86**
Este trabajo	7	4197.1	3550.0	19602.9	1377	1,121,697.64
Este trabajo	7	4197.1	8672.1	14480.9	1141	1,332,549.15
Este trabajo	7	4197.1	8796.3	14356.6	1953	1,344,157.54
Este trabajo	6	4197.1	14050.0	9102.9	569	1,612,013.58
Este trabajo	7	13300.0	4063.2	9986.8	99	1,747,274.29
Este trabajo	6	13300.0	3550.0	10500.0	29	1,752,185.07
Este trabajo	6	13300.0	8672.1	5377.9	37	1,963,036.58
Este trabajo	6	13300.0	8796.3	5253.7	61	1,974,644.97
Este trabajo	5	13300.0	14050.0	–	14	2,242,501.00

REFERENCIAS

[1] K.C. Furman, and N.V. Sahinidis, “Computational complexity of heat exchanger network synthesis,” Comput Chem Eng, vol. 25(9-10), pp. 1371-1390, 2001.

[2] T.F. Yee, and I.E. Grossmann. "Simultaneous optimization models for heat integration—II. Heat exchanger network synthesis." Comput Chem Eng, vol. 14(10), pp. 1165-1184, 1990.

[3] W. Morton, "Optimization of a heat exchanger network superstructure using nonlinear programming." Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part E: Journal of Process Mechanical Engineering, vol. 216(2), pp. 89-104, 2002.

[4] R. Bochenek, J. Jezowski, and S. Bartman. "Optimization of heat exchanger network with fixed topology by genetic algorithms." Chem. Eng. Trans, vol. 12, pp. 195-200, 2007.

[5] 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, vol. 96, pp. 158-171, 2015.

[6] R.I. Núñez-Serna, and J.M. Zamora, “NLP model and stochastic multi-start optimization approach for heat exchanger networks”, Applied Thermal Engineering, vol. 94, pp. 458-471, 2016.

[7] J.J.J. Chen, “Letter to the editors: Comments on improvement on a replacement for the logarithmic mean”, Chem. Eng. Sci., vol. 42, pp. 2488-2489, 1987.

[8] W. R. Paterson, “A replacement for the logarithmic mean”, Chem. Eng. Sci., vol. 39, pp. 1635-1636, 1984.

[9] A. Brooke, D. Kendrick, A. Meeraus, R. Raman, GAMS: A User’s guide, GAMS Development Corporation,Washington, DC, 2015.

[10] U.V. Shenoy, A. Sinha, and S. Bandyopadhyay, “Multiple utilities targeting for heat exchanger networks,” Trans IChemE, vol. 76, Part A, pp. 259-272, 1998.

[11] J.M. Ponce-Ortega, M. Serna-González, and A. Jiménez-Gutiérrez, “Synthesis of heat exchanger networks with optimal placement of multiple utilities,” Ind. Eng. Chem. Res., vol. 49, pp. 2849–2856, 2010.

[12] K.F. Huang, and I.A. Karimi, “Efficient algorithm for simultaneous synthesis of heat exchanger networks,” Chemical Engineering Science, vol. 105, pp. 53–68, 2014.

[13] J. Na, J. Jung, C. Park, and C. Han, “Simultaneous synthesis of a heat exchanger network with multiple utilities using utility substages,” Comput Chem Eng, vol. 79, pp 70–79, 2015.

Evaluación del efecto de la carga orgánica en la digestión anaerobia de lactosuero mediante modelado matemático

J.G. Moguel-Castañeda* y H. Puebla

Departamento de Energía
Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco
Ciudad de México, México
jazael_moguel@hotmail.com

M. González-Salomón, C. B-Arroyo, H. Hernández-García y E. Hernández-Martínez
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Veracruzana Región-Xalapa
Xalapa, Veracruz, México

***Resumen*— El proceso de digestión anaerobia (DA) permite la valorización de residuos agroindustriales potencialmente contaminantes y al mismo tiempo producir metano que puede ser usado como bioenergético. En este trabajo se propone un modelo matemático para la descripción de las variables clave de la digestión anaerobia en la etapa de adaptación de los microorganismos frente a cambios de la carga orgánica. Como caso de estudio se consideró la digestión anaerobia de lactosuero proveniente de una quesería de Coacoatzintla, Veracruz. Los resultados mostraron que el modelo propuesto predice la dinámica de las variables clave de la DA, obteniendo coeficientes de determinación mayores a 0.9 frente a datos experimentales. Finalmente, la sensibilidad relativa señaló que las funciones de los parámetros propuestos tienen buena influencia en el modelo.**

Keywords—digestión anaerobia; modelado matemático; lactosuero; cambios de carga orgánica.

I. INTRODUCCIÓN

La demanda de recursos energéticos y el consumo de combustibles fósiles se han incrementado sustancialmente en las últimas décadas debido al aumento de la población, ocasionando graves problemas ambientales. Lo anterior ha dado paso al desarrollo de investigaciones enfocadas en la producción de biocombustibles como el hidrógeno, metano y biodiesel. Entre las alternativas, la digestión anaerobia (DA), es un bioproceso versátil que permite obtener diversos beneficios. Entre ellos la generación de biogás rico en metano (CH_4) y de subproductos útiles para la regeneración de suelos, la reducción y control de residuos con alta carga orgánica (CO) [1]. Estos residuos potencialmente contaminantes son generados diariamente por numerosas industrias, principalmente en el sector agrícola. Por ejemplo, la industria láctea genera diversos tipos de residuos sólidos y líquidos. Específicamente, en la elaboración de queso se generan alrededor de 8-10 litros de lactosuero por cada kilogramo de queso obtenido. Cada año se generan más de 320.4 millones de toneladas de queso y otros productos coagulados, es decir más de 180 millones de toneladas de lactosuero [2]. De esta cantidad, solo el 50% del lactosuero es utilizado para generar otros productos, lo que conduce a un gran desperdicio de recursos [3]. Aunado a esto, el lactosuero posee una cantidad significativa de nutrientes de alta demanda química de oxígeno (DQO), alrededor de 80 g/L, compuesto principalmente por lactosa, proteínas y sales minerales

La disposición inadecuada del lactosuero puede dar lugar a serios problemas de contaminación ambiental. Para su tratamiento, el lactosuero ha sido estudiado en procesos de DA, siendo buena alternativa para la disminución de este efluente y la obtención de metano, un producto de valor agregado [4]. Sin embargo, este proceso es altamente complejo y difícil de controlar, puesto que, es realizado por consorcios microbianos con necesidades diferentes y susceptibles a efectos de agentes de inhibición (e.g., concentración de ácidos grasos volátiles (AGV), H_2 y NH_3). Aunado a esto, la DA es propensa a perturbaciones externas, alterando la dinámica del proceso debido a cambios repentinos en el pH, temperatura, CO, etc. Especialmente, se ha demostrado que el aumento de CO permite incrementar la actividad celular, la producción de CH_4 y el rendimiento global de la DA [5].

Por ejemplo, Wijekoon, Visvanathan y Abeynayaka [6] desarrollaron un estudio de la variación de la CO para la obtención de AGV en el tratamiento de aguas residuales. Sus resultados indican que el incremento moderado de la CO permitió aumentar la eficiencia de eliminación de la carga orgánica, así como la actividad biológica. Recientemente, Arreola-Vargas, Snell-Castro, Rojo-Liera, González-Álvarez y Méndez-Acosta [7] realizaron un estudio del efecto de diferentes CO en un proceso de DA de vinazas tequileras, encontrando que la producción de CH_4 incrementa con el aumento de la CO. A pesar de ello, el aumento de la CO no siempre es benéfico, ya que el proceso puede desequilibrarse debido a la excesiva producción de AGV a pH inhibitorios [8]. Por su parte, Rincón, Borja, Martín, y Martín [9] encontraron que la concentración de CO_2 en el digestor a altas tasas de CO a menudo causa la formación de espuma dentro del proceso generando diversos problemas operativos. Aunado a esto, Mao, Feng, Wang, y Ren [10] reportaron que la influencia de los cambios y la cantidad de CO útil para un buen rendimiento

de la DA depende de varios factores específicos como el origen y las características para cada tipo de sustrato e inóculo.

Lo anterior sugiere que es necesario realizar un estudio específico para determinar la influencia de las variables importantes en cada proceso de DA. Una alternativa para la evaluación de estos efectos es por medio de modelos matemáticos, pues permiten disminuir el esfuerzo y gastos económicos experimentales, así como el desarrollo de técnicas control y optimización de la DA frente a perturbaciones [11]. A pesar de que en la literatura ya existen modelos matemáticos donde se considera el efecto del cambio en la CO para la DA [12], en el caso del lactosuero aun no se encuentra reportado un modelo que considere este efecto. En ese sentido, en este trabajo se propone la generación de un modelo matemático que permita identificar los efectos de tres cambios de CO (2.5, 5, y 10 gramos de DQO sobre litro por día) en las variables importantes de la DA (e.g. DQO, AGV y CH_4) de lactosuero. El modelo consideró funciones de parámetros cinéticos (tasas de crecimiento y coeficientes de rendimiento) y fue validado frente a datos experimentales con correlaciones de R2>0.9. Los resultados muestran que el modelo es capaz de predecir la dinámica del proceso, así como el efecto de perturbaciones del doble de la CO.

II. Materiales y Métodos

A. Sistema experimental

La DA se llevó a cabo en un reactor de flujo ascendente, con una relación sustrato-inóculo de 16.4 gramos de DQO por gramos de sólidos volátiles (SV). La operación se realizó en modo continuo, con un tiempo de retención hidráulico (TRH) de 4.28 días en 400 mililitros. El sistema inició con un pH de 8 y la temperatura se mantuvo en 35 grados centígrados. Como sustrato se utilizó lactosuero proveniente de la elaboración de queso fresco de la localidad de Coacoatzintla, Veracruz. El lactosuero no recibió pretratamiento o acondicionamiento previo a la digestión. El inóculo empleado en este estudio fue lodo anaerobio de un biodigestor alimentado con lactosuero, con una CO de 3.6 gramos de DQO sobre litro por día, un TRH de 30 días y pH de 8

La prueba experimental se realizó durante 90 días los cuales se dividieron en tres períodos. En los primeros 30 días el reactor fue alimentado con 100 mililitros de sustrato a una concentración de 2.5 gramos de DQO sobre litro por día. En los siguientes dos períodos de 30 días se evaluó el sistema frente a una CO de 5 y 10 gramos de DQO sobre litro por día respectivamente. Las mediciones de DQO, AGV y producción de metano, se realizaron fuera de línea mediante determinaciones experimentales: micrométodo colorimétrico, método estandarizado por destilación y desplazamiento de volumen de una solución alcalina, respectivamente.

B. Modelo matemático

El modelo propuesto es de tipo no estructurado, donde se consideran únicamente dos etapas de la DA, acidogénesis y metanogénesis. Las etapas son consecutivas de modo que, el producto de la primera etapa es el sustrato de la segunda, esto puede ser descrito de la manera siguiente:

$$S+X_a \rightarrow A \quad (1a)$$
$$A+X_m \rightarrow P \quad (1b)$$

donde X_a y X_m representan la biomasa acidogénica y metanogénica respectivamente, S el sustrato que corresponde a los compuestos de cadena larga (carbohidratos, proteínas y lípidos) que pueden considerarse dentro de la DQO (g/L), A son los AGV y P es la producción de CH_4 acumulado (L). La dinámica de la biomasa acidogénica se describe mediante el siguiente balance de masa:

$$\dot{X}_a=\mu_a X_a-K_{da}X_a \quad (2)$$

donde μ_a es la tasa de crecimiento de los microorganismos y se describe por una cinética de tipo Monod: $\mu_a=\mu_{amax}S/(K_S+S)$. El sustrato S se describe como se presenta a continuación:

$$\dot{S}=D(S_{in}-S)-\mu_a X_a/Y_{xa/S} \quad (3)$$

donde K_S es la constante de saturación para las bacterias acidogénicas (g/L), $Y_{Xa/S}$ es el coeficiente de rendimiento para la degradación (g X_a/g S) del sustrato S y D es la constante de dilución (d^{-1}). La actividad de las bacterias metanogénicas se representa de acuerdo a:

$$\dot{X}_m=\mu_m X_m-K_{dm}X_m \quad (4)$$

donde μ_m es la tasa de crecimiento de microorganismos y se describe por una cinética de tipo Haldane: $\mu_m= \mu_{mmax}A/[K_A+A+(A^2/K_I)]$ para considerar los efectos de inhibición por sustrato de AGV, donde K_I es la constante de inhibición. La producción de AGV se describe de acuerdo a:

$$\dot{A}=D(A_{in}-A)+\mu_a X_a Y_{A/Xa}- \mu_m X_m/Y_{xm/A} \quad (5)$$

donde $Y_{A/Xa}$ y $Y_{xm/A}$ son los coeficientes de producción (g A/g X_a) y degradación (g X_m/g A) de AGV, respectivamente. Finalmente, P es la producción de CH_4 tal que:

$$\dot{P}=\mu_m X_m Y_{P/Xm} \quad (6)$$

donde $Y_{P/Xm}$ es el coeficiente de producción de metano (g P/g X_m). Los datos experimentales fueron utilizados para la estimación paramétrica mediante el algoritmo de Levenberg-Marquardt [13,14].

C. Modelo matemático

Con el objetivo de determinar cuáles son los parámetros que más afectan al comportamiento dinámico de la DA, se realizó un análisis de sensibilidad local. Este análisis se basa en una inspección visual por medio de la solución de las funciones de sensibilidad las cuales se resuelven de manera simultánea con el modelo de DA propuesto tal que [15,16]:

$$d\delta(t)/dt = \partial f(x,t,\theta)/\partial x|_{x=x(t,\theta 0)}\,\delta(t)+ \partial f(x,t,\theta)/\partial \theta|_{x=x(t,\theta 0)} \quad (7)$$

donde x son las variables de estado (i.e. S, A, P), f son los balances de masa descritos en las ecuaciones (2-6), θ se refiere al vector de parámetros estimados, δ son las funciones de sensibilidad que indican el efecto de una perturbación en el parámetro θ_j sobre la predicción del modelo f en el tiempo. Finalmente, se compara la sensibilidad relativa entre todos los parámetros para determinar cuáles muestran mayor sensibilidad en el modelo de la siguiente forma:

$$\delta^r_{ij}(t)=\theta^0\delta(t)\neq 0;\ i=1,\ \ldots,\ n;\ j=1,\ \ldots,\ p \tag{8}$$

III. Resultados

A. Modelo ajustado: Primer periodo

El ajuste obtenido para el modelo de DA propuesto en las ecuaciones (1-5), se realizó inicialmente para el primer período de tiempo (0-30 días). En el modelo se incluyeron algunas consideraciones para su ajuste a la respuesta de las variables importantes del proceso (DQO, AGV y CH_4). Por ejemplo, K_S, μ_{mmax} y Y_P/X_m se utilizaron como funciones dependientes de DQO y AGV como se muestra a continuación:

$$K_S=1/a_1S+b_1 \tag{9a}$$
$$\mu_{mmax}=a_2A+b_2 \tag{9b}$$
$$Y_P/X_m=a_3A+b_3 \tag{9c}$$

Como una primera aproximación se utilizaron funciones de primer orden y en cada una se empleó como variable dependiente al sustrato de la etapa previa, para asegurar que los cambios de la etapa anterior modificaran la respuesta de la etapa siguiente. La mayoría de los parámetros estimados se encuentran dentro del mismo orden de magnitud (Tabla 1) y aproximados a valores reportados en la literatura [13,17,18].

En la Fig. 1 se muestran las simulaciones de las variables clave obtenidas del modelo matemático propuesto, las cuales mostraron una buena aproximación frente a los datos experimentales manteniendo un coeficiente de determinación R^2>0.93. Donde, el modelo es capaz de describir el periodo de adaptación de los microorganismos que se encuentra en los primeros 5 días del proceso, necesarios para que inicie la degradación de los AGV (Fig. 1b).

Tabla 1: Parámetros estimados (priodo 1)

Parámetros					
K_s	a_1=0.002	μ_{mmax}	a_2=0.21	$Y_{P/Xm}$	a_3=0.02
	b_1=0.001		b_2=0.05		b_3=0.008
K_A=20.5		μ_{amax}=0.082		$Y_{Xa/S}$=0.67	
K_I=1.25		$Y_{Xm/A}$=1.73		$Y_{A/Xa}$=1.8	

B. Modelo ajustado: cambios de carga orgánica

Posterior a los primeros 30 días de operación del proceso, el sistema fue perturbado con un aumento del doble de la CO (5 gramos de DQO sobre litro por día) y para los últimos 30 días se aumentó la CO a 10 gramos de DQO sobre litro por día. La incorporación de dichas perturbaciones provocó que el modelo propuesto no pudiera seguir el comportamiento de los AGV y CH_4 acumulado obteniendo coeficientes de determinación R^2 de 0.78 y 0.86 respectivamente. Esto se atribuye a que las funciones dependientes de los sustratos K_S, μ_{mmax} y Y_P/X_m no satisfacen los cambios.

Dicha perturbación se ve reflejada en la adaptación de los microorganismos, la afinidad al sustrato y el rendimiento de producción. De modo que para cada cambio de CO es necesario realizar una nueva estimación de las variables a_1, a_2, a_3, b_1, b_2 y b_3 para modificar las funciones de estos parámetros. Los valores de los parámetros calculados para las diferentes CO se encuentran reportados en la Tabla 2. En el caso de los parámetros μ_{amax}, K_A, $Y_{Xa/S}$, $Y_{A/Xa}$, $Y_{Xm/A}$ y K_I se mantuvieron constantes en todos los cambios de CO, pues se comprobó que como funciones no representaban mejoras en la estimación del modelo matemático, en comparación con K_S, μ_{mmax} y Y_P/X_m.

Al realizar el ajuste para toda la prueba experimental se obtuvieron las aproximaciones generadas del modelo matemático. En la Fig. 2 se muestra la dinámica de las tres variables clave frente a las estimaciones obtenidas.

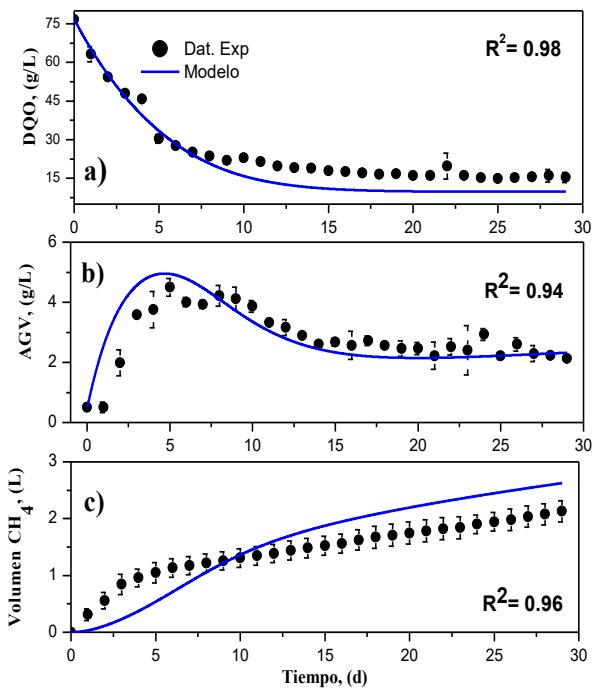


Fig. 1. Simulación del modelo de DA para el primer periodo de tiempo a)DQO, b)AGV y c)volumen de CH_4 acumulado.

Utilizando los nuevos valores de los parámetros (Tabla 2), se obtuvo una buena aproximación de los tres perfiles dinámicos, con coeficientes de determinación R^2>0.93, consiguiendo describir el comportamiento de la DA de lactosuero a diferentes cambios de CO.

Posteriormente, se realizó la validación del modelo matemático, por medio del cálculo de la sensibilidad relativa de las variables DQO, AGV y CH4, por cada parámetro. En la Fig. 3a se puede observar que el parámetro más sensible para la variable clave DQO es $Y_{Xa/S}$, puesto que representa la cantidad de sustrato degradado por los microorganismos acidogénicos y los cambios de este parámetro afectan directamente su actividad celular.

Así mismo, se puede observar que la sensibilidad relativa de K_S y μ_{amax} es proporcional, indicando una fuerte correlación entre ellas. En el caso de la sensibilidad relativa de AGV, los parámetros μ_{amax}, $Y_A/_{Xa}$, K_S, μ_{mmax} tienen mayor influencia en la dinámica del modelo, principalmente para los primeros 8 días, donde se lleva a cabo la adaptación de los microorganismos a la alimentación de sustrato (Fig. 3b). Por otro lado, el parámetro que muestra menos sensibilidad es la K_I, por lo tanto, un cambio en este parámetro tiene un bajo efecto en la dinámica de AGV y CH_4, esto se puede observar en el aumento de la concentración de AGV, el cual no afecta la producción de metano.

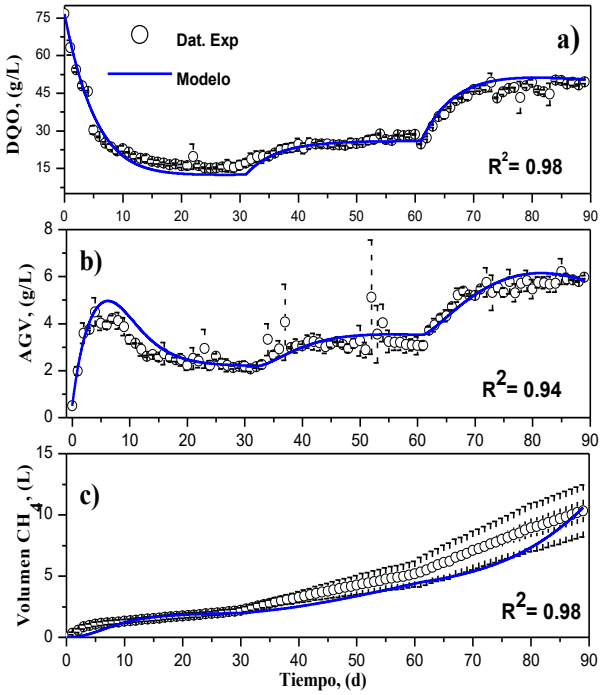
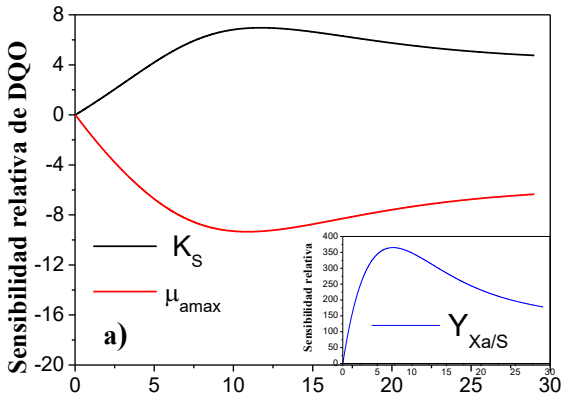


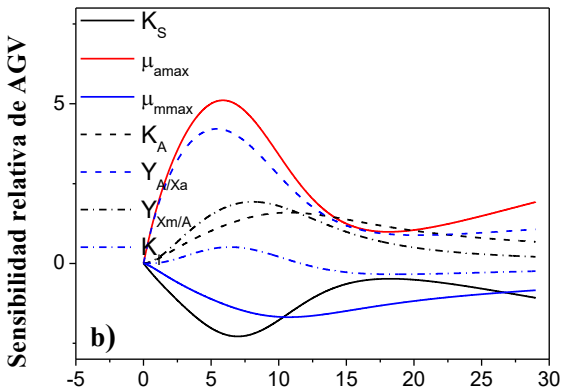
Fig. 2. Simulación del modelo de DA considerando cambios de CO, a)DQO, b)AGV y c)volumen de CH_4 acumulado.

Tabla 2: Parámetros estimados (priodo 2-3)

Parámetros			
Período 2		*Período 3*	
31-60 d		*61-90 d*	
K_S	a_1=0.0009	K_S	a_1=0.0006
	b_1=0.012		b_1=0.026
μ_{amax}	a_2=0.322	μ_{amax}	a_2=0.24
	b_2=0.002		b_2=0.14
$Y_{P/Xm}$	a_3=0.049	$Y_{P/Xm}$	a_3=0.003
	b_3=0.095		b_3=0.2

Finalmente, los parámetros que tienen mayor sensibilidad para la dinámica de CH_4 son μ_{amax}, $Y_{A/Xa}$ y K_S lo cual corresponde con lo reportado [18]. Por otra parte, $Y_{P/Xm}$ que se definió como una función, no mostró el mismo grado de sensibilidad comparado con K_S y μ_{amax} que también son funciones, sin embargo fue necesaria para el seguimiento del CH_4 en los otros períodos. En ese sentido, se puede considerar que el modelo es válido para las condiciones de operación empleadas.





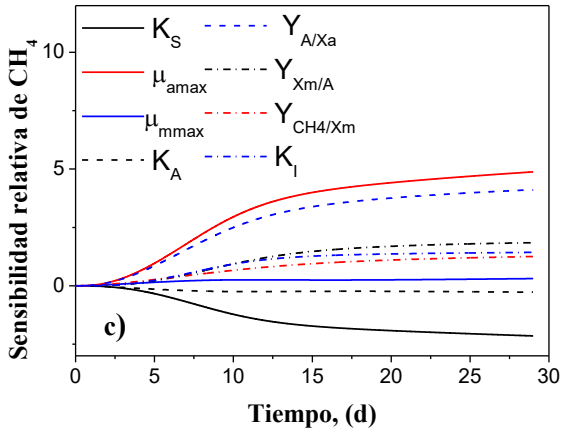


Fig. 3. Solución numérica de las funciones de sensibilidad para, a)DQO, b)AGV y c)volumen de CH_4 acumulado.

IV. Conclusiones

En la prueba experimental cada aumento de la CO generó un incremento en la producción de CH_4 del 36 y 73%, mejorando el rendimiento del proceso. El modelo matemático propuesto es capaz de representar la dinámica de las etapas más importantes de la DA de lactosuero considerando diferentes perturbaciones en la CO. Además, los resultados mostraron que los cambios en la CO afectan características de los microorganismos presentes en la DA, principalmente, su mecanismo de adaptación, por lo cual deben ser analizados con modelos que contemplen estas variaciones. La introducción de funciones dependientes de las variables importantes permitió dar seguimiento consecutivo de las mismas a lo largo del tiempo. El modelo propuesto podría ser utilizado para el diseño de esquemas de control que mejoren el rendimiento del proceso.

Referencias

[1] S.A. Neshat, M. Mohammadi, G.D. Najafpour, and P. Lahijani, “Anaerobic co-digestion of animal manures and lignocellulosic residues as a potent approach for sustainable biogas production”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 79, 308-322.

[2] S.R Macwan, B.K. Dabhi, S.C. Parmar, and K.D. Aparnathi, “Whey and its utilization”, International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences, 2016, 5(8), 134-155.

[3] A. Panghal, V. Kumar, S.B. Dhull, Y. Gat, and N. Chhikara, “Utilization of dairy industry waste-whey in formulation of papaya RTS beverage”, Current Research in Nutrition and Food Science Journal, 2017, 5(2), 168-174.

[4] R.A.P. Huertas, “Digestión Anaerobia de Lactosuero: Efecto de Altas Cargas Puntuales”, Revista Facultad Nacional de Agronomía Medellín, 2010, 63(1): 5385-5394.

[5] B. Montero, J.L. García-Morales, D. Sales and R. Solera “Analysis of methanogenic activity in a thermophilic-dry anaerobic reactor: use of fluorescent in situ hybridization”, Waste management, 2009, 29(3), 1144-1151

[6] K.C. Wijekoon, C. Visvanathan, and A. Abeynayaka, “Effect of organic loading rate on VFA production, organic matter removal and microbial activity of a two-stage thermophilic anaerobic membrane bioreactor”, Bioresource Technology, 2011, 102(9), 5353-5360.

[7] J. Arreola-Vargas, R., Snell-Castro, N.M. Rojo-Liera, V. González-Álvarez, and H.O. Méndez-Acosta, “Effect of the organic loading rate on the performance and microbial populations during the anaerobic treatment of tequila vinasses in a pilot-scale packed bed reactor”, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2018, 93(2), 591-599.

[8] G., Esposito, L., Frunzo, A., Panico, and Pirozzi, "Modelling the effect of the OLR and OFMSW particle size on the performances of an anaerobic co-digestion reactor", Process biochemistry, 2011, 46(2), 557-565.

[9] B. Rincón, R. Borja, M.A. Martín, and A. Martín, “Evaluation of the methanogenic step of a two-stage anaerobic digestion process of acidified olive mill solid residue from a previous hydrolytic–acidogenic step”, Waste management, 2009, 29(9), 2566-2573.

[10] C., Mao, Y., Feng, X., Wang, and G. Ren, "Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion", Renewable and sustainable energy reviews, 2015, 45, 540-555.

[11] R.A. Flores-Estrella, V. Alcaraz-González, J.P. García-Sandoval, and V. González-Álvarez, “Robust output disturbance rejection control for anaerobic digestion processes”, Journal of Process Control, 2019, 75, 15-23.

[12] B. Khoshnevisan, P. Tsapekos, M. Alvarado-Morales, and I. Angelidaki, “Process performance and modelling of anaerobic digestion using source-sorted organic household waste”, Bioresource technology, 2018, 247, 486-4.

[13] F. García-Ochoa, V.E. Santos, L. Naval, E. Guardiola, and B. Lopez, “Kinetic model for anaerobic digestion of livestock manure”, Enzyme Microb Technol, 1999, 25:55-60.

[14] C, Huiliñir, E. Roa, D. Vargas, M. Roeckel, and E. Aspé, “Kinetics of syntrophic acetogenesis in a saline medium”, Journal Chem Technol Biotechnol, 2008, 83:1433-40.

[15] K.A. McLean, K.B. McAuley, “Mathematical modelling of chemical processes obtaining the best model predictions and parameter estimates using identifiability and estimability procedures”, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2012, 90, 351-66.

[16] F. Pianosi, K. Beven, J. Freer, J.W. Hall, J. Rougier, D.B. Stephenson, and T. Wagener, “Sensitivity analysis of environmental models: A systematic review with practical workflow”, Environmental Modelling & Software 2016, 79, 214-32.

[17] J. Palatsi, J. Illa, F.X. Prenafeta-Boldú, M. Laureni, B. Fernandez, I. Angelidaki, and X. Flotats, “Long-chain fatty acids inhibition and adaptation process in anaerobic thermophilic digestion: batch tests, microbial community structure and mathematical modeling”, Bioresour Technol, 2010, 101:2243-51.

[18] G. Kiely, G. Tayfur, C. Dolan, and K. Tanji, “Physical and mathematical modelling of anaerobic digestion of organic wastes”, Water Res, 1997, 31:534-40.

Evaluación de la producción de hidrógeno por digestión anaerobia del nejayote

A. Ríos, S. Turpin.
Departamento de Energía
Universidad Autónoma Metropolitana
CDMX, México.
angelicariosmar@gmail.com

F. Tavera, J. Granados.
Departamento de Ciencias Básicas
Universidad Autónoma Metropolitana
CDMX, México.
fer8707@gmail.com

***Resumen*— El proceso de nixtamalización del maíz requiere de un gran volumen de agua para poder ser completado. En promedio, los molinos tradicionales de nixtamal tienen la capacidad de procesar 7 toneladas de maíz al mes, lo que genera un efluente de aproximadamente 30 m^3 de nejayote por molino en ese mismo periodo de tiempo; esto multiplicado por los cerca de 12 mil molinos registrados en el país, resulta en una descarga potencial de 360 mil m^3 de nejayote mensualmente. Este gasto, en su mayoría, es vertido a los acuíferos receptores sin previo tratamiento. Por sus propiedades, el nejayote presenta niveles altos de temperatura (60°C), pH (entre 10-12) y carga orgánica (30-70 g/L), es un sustrato óptimo para la producción fermentativa de H_2. En este trabajo, se estudió la digestión anaerobia del nejayote con la adición al sistema de un consorcio bacteriano (*Clostridium sp.*) y diferentes concentraciones de solución nutritiva (glucosa al 10%). Se ensayaron seis diferentes concentraciones de nejayote/nutrientes (N:n) (100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80, 0:100) a 37°C. Para ello, se instalaron 18 biorreactores anaerobios de 1 L, conectados a un equipo de desplazamiento de volumen para conocer la cantidad del gas generado. Las muestras de gas fueron analizadas por un dispositivo electrónico de medición y adquisición de datos, basado en la plataforma LabVIEW, utilizando sensores previamente caracterizados para detectar hidrógeno, metano y dióxido de carbono (dicho dispositivo se calibró con los resultados obtenidos a partir de una serie de cromatogramas). Los resultados muestran que la generación de hidrógeno por digestión anaerobia en fase oscura, resulta en una tecnología factible, ya que a partir de una relación (N:n) 80:20, se obtienen alrededor de 1046.64 ppm de hidrógeno en 30 mL de biogás.**

Keywords—biomasa; digestión anaerobia; eficiencia energética; energía renovable; instrumentación

I. Introducción

El tratamiento adecuado de los subproductos y residuos de las diferentes actividades industriales es una prioridad nacional [1]. Por otro lado, el uso actual de la bioenergía en México alcanza aproximadamente 408 PJ al año, que apenas representa el 8% del total del consumo de energía primaria, siendo las principales fuentes de bioenergía, el bagazo de caña y la leña [2]. La participación de las energías renovables en el total nacional es marginal, no obstante, de acuerdo con información de la Secretaría de Energía, se espera que, para los próximos años, se cuenten con mejoras significativas en cuanto a la obtención de energía por vías renovables.

El agua residual obtenida a partir de la nixtamalización, es el principal subproducto de la industria del maíz a pequeña escala en los molinos locales y gran escala en las industrias harineras. Dicho residuo presenta un alto potencial de contaminación verificado, (determinado mediante la caracterización física y química de muestras del efluente y su comparación con normas y estándares de calidad). En promedio, los molinos tradicionales de nixtamal tienen la capacidad de procesar 7 toneladas de maíz al mes, lo que genera un efluente de nejayote de 30 m^3/mes; esto multiplicado por los cerca de 12 mil molinos registrados en el país, resulta en una descarga potencial de 360 mil m^3 de nejayote mensualmente [2]. Este gasto, en su mayoría, es vertido a las aguas residuales sin previo tratamiento; siendo que según la NOM-002-SEMARNAT-1996 [3], este efluente no puede ser descargado al sistema de alcantarillado, en términos de su elevada demanda química de oxígeno, cuyos valores se estiman entre 30 y 70 g/L, altos niveles de pH (entre 10 y 12), sólidos suspendidos totales (300-800 mg/L) y temperaturas que en muchas ocasiones exceden los 60°C.

La composición nutricional del nejayote puede variar dependiendo de las características del maíz utilizado, de la cantidad de hidróxido de calcio añadida y del proceso tecnológico empleado. Según estas particularidades, dependerá el previo tratamiento del sustrato. El tratamiento de residuos orgánicos por rutas fermentativas, es una manera eficiente para combatir la contaminación, convirtiendo dichos productos, en materia útil para la producción de energía en forma de biocombustible. Entre estos residuos, los materiales ricos en glucosa, celulosa y almidón juegan un papel muy importante debido a su enorme disponibilidad y a la variabilidad en sus fuentes de generación [4].

Además, como alternativa a esta preocupación mundial, desde hace algunos años se ha planteado un cambio en el sistema energético [1].

La economía del hidrógeno presume ser sustentable. El problema que se plantea con ésta, es la necesidad de desarrollar sistemas más económicos tanto para la obtención como para la distribución y el almacenamiento del gas. Sin embargo, el hidrógeno tiene amplias posibilidades de utilización en la producción de electricidad con pilas de combustible y mediante fusión nuclear [5].

Los estudios relacionados con la producción de biogás por vías fermentativas de la biomasa, aún no han arrojado resultados conclusivos, por lo que con este trabajo se pretende contribuir a la aportación de datos. Además de analizar la factibilidad de reducir la problemática que representa el nejayote en la aportación de nutrientes contaminantes a los cuerpos de aguas receptores.

II. TEORÍA

Evaluar los rendimientos de un sistema tomando en cuenta consideraciones de manejo ambiental sostenible, incluye una serie de decisiones que permiten crear estructuras y métodos para lograr el idóneo desempeño de los desarrollos particulares dentro de un proceso general. Los diseños exitosos se basan generalmente en el pleno entendimiento de lo sucedido durante las pruebas, del ensayo y error se obtienen parámetros importantes para optimizar cualquier experimento [6].

A. Fermentación anaerobia en fase oscura

La digestión anaerobia es un proceso biotecnológico mediante el cual un compuesto orgánico insertado a un sistema, es convertido en un rango de compuestos orgánicos más simples que son convertidos subsecuentemente en un biogás, que, para ser aprovechado, implica evidentemente una previa separación in situ de los gases producidos. Los compuestos orgánicos en su mayoría están conformados por estructuras complejas, las cuales pueden ser transformadas por completo en dióxido de carbono y agua, por acción metabólica de ciertos organismos unicelulares presentes en las aguas residuales. Los productos reducidos extraídos a partir de células microbianas, como es en el caso de la fermentación de los carbohidratos, pueden ser aislados completamente para el uso de los mismos como biocombustible. Dependiendo de la composición del gas podría o no ser usado directamente para producir calor o electricidad [7].

La biomasa varía considerablemente en su composición y estructura, dependiendo del proceso y de la materia de donde provenga, del tiempo transcurrido desde su descomposición, así como de las influencias estacionales de cada sitio determinado para llevar a cabo el proceso. Tanto la biomasa como los materiales residuales, están disponibles en una amplia variedad de apariencias. Las estructuras poliméricas dominantes en la materia orgánica son la celulosa, la hemicelulosa y la lignina [8].

B. Ruta metabólica de la digestión anaerobia

Los microorganismos dependen de las reacciones fermentativas que puedan suceder a partir del sustrato orgánico utilizado. Como ejemplo, la degradación anaerobia de la glucosa a una mezcla de metano y dióxido de carbono en términos de un donador y un aceptor de electrones, como se muestra en la imagen 1 [7].

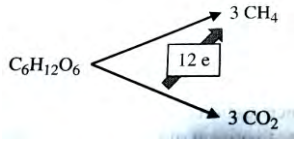


Imagen 1. Transferencia de electrones durante la fermentación de la glucosa

De los seis átomos de carbono contenidos en la molécula de glucosa, tres son oxidados y transformados en dióxido de carbono, y los electrones son donados a los otros tres átomos que son reducidos a metano [7].

Contrariamente a la mayoría de los esquemas degradativos de origen bioquímico, la digestión anaerobia requiere de la participación activa de ciertos microorganismos especializados como catalizadores de las reacciones dentro de todo el proceso fermentativo. Las moléculas orgánicas complejas son degradadas en una secuencia estructurada hasta obtener metano [7].

El material orgánico polimérico, es transformado (hidrolizado y solubilizado). Esta reacción es catalizada típicamente por enzimas extracelulares producidas por las bacterias acidogénicas. Los substratos poliméricos pueden ser proteínas, carbohidratos o lípidos. Los productos de la hidrólisis son aminoácidos, monómeros, glicerol y ácidos grasos. Dichos monómeros son fermentados en el proceso de acidogénesis, momento en el cual son producidos ácidos grasos volátiles, dióxido de carbono, hidrógeno y alcohol. La degradación de los aminoácidos genera la liberación de aminas en solución, lo que permite que las moléculas orgánicas más pequeñas sean convertidas en precursores para la producción de metano como resultado. Las bacterias acetogénicas permiten la generación de acetatos y moléculas de hidrógeno [7].

La ruta metabólica para la metanogénesis se muestra en la imagen 2 [7].

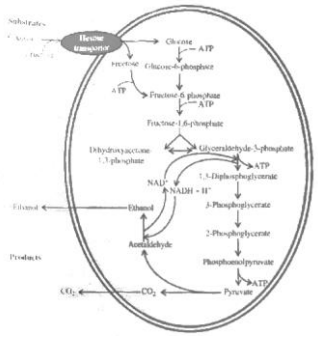


Imagen 2. Ruta metabólica de la metanogénesis.

Los rendimientos prácticos de hidrógeno en la fermentación oscura están alrededor de 2 mol H_2/mol glucosa [9].

III. Método experimental

Se construyeron 18 reactores anaerobios a partir de recipientes ámbar de 1.23 litros de capacidad, tapones de hule modificados para garantizar hermeticidad y por ende condiciones de anaerobiosis, conectados por medio de mangueras a dos sistemas, como se describe en la imagen 3, uno de control volumétrico a partir de tubos de desplazamiento y el otro de almacenamiento de gas producido, usando bolsas de 50 mL de capacidad y cierre hermético.

Se realizó un pretratamiento térmico del nejayote a 37°C durante 23 días, y, para conocer los efectos de la mezcla en la producción de biogás, se prepararon por triplicado seis relaciones diferentes de nejayote/nutrientes: 100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80, 0:10. Después de cinco días, se recolectaron las muestras de gas producido por cada reactor. En la tabla 1 se muestran las relaciones utilizadas para los experimentos.

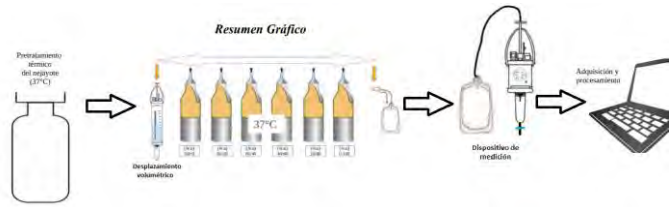


Imagen 3. Diagrama del método fermentativo y adquisición de datos

Tabla 1. Relaciones en los reactores

Muestra	Nejayote	Nutrientes
1	100	0
2	80	20
3	60	40
4	40	60
5	20	80
6	0	100

Para determinar las concentraciones de los gases producidos, se diseñó y construyó un sistema de adquisición de datos en la plataforma de desarrollo Lab View y utilizando sensores tipo MQ-x. El sistema de adqusición consta de diferentes partes, las cuales se enuncian a continuación.

A. *Hardware*

Se adaptó un recipiente hermético de plástico con una capacidad de 30 mL con boquillas especiales para permitir multiples entradas de aguja y poder realizar diferentes inyecciones de muestras en el mismo dispositivo, se acoplaron 3 sensores de la familia MQ-x para los diferentes gases que según la literatura se deben de producir en los diferentes tiempos de fermentación, Estos sensores fueron:

- Sensor MQ-8 para detectar hidrógeno molecular (H_2) que es la principal causa de interés en este estudio.
- Sensor MQ-4 para detectar metano (CH_4)
- Sensor MQ-135 para detectar dióxido de carbono (CO_2)

La adquisición de las señales de los diferentes sensores se realizó con una tarjeta Arduino UNO, la cual, se ajustó para trabajar con el protocolo de transferencia serial de LabView.

A. *Software*

Se diseñó un algoritmo de adquisición de datos en LabView mostrado en la imagen 4, que cuenta con dos estados: el estado de calibración y el estado de lectura directa. El primer paso es la calibración de los sensores, utilizando un gas inerte, en este caso el Helio (He), el cual es invisible a los tres sensores MQ, al purgar el recipiente hermético con este gas se hace una primera lectura recursiva y se ajustan todos los sensores a cero. Una vez terminada esta secuencia, se apaga el calibrado e inmediatamente después se pasa a la secuencia de lectura directa, una vez en este estado y con los sensores calibrados, se inyecta una muestra de 10 mL con la mezcla de gases producidos en la fermentación anaerobia.

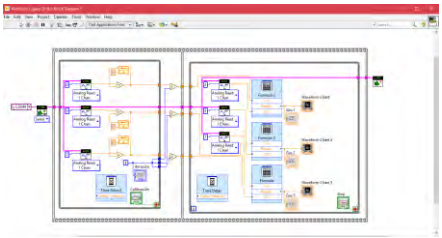


Imagen 4. Algoritmo en Lab View del sistema de adquisición

Se realizaron las lecturas de cada una de las mezclas en el orden de la tabla 1, purgando con He entre cada muestra, en la imagen 5 se presenta una de las lecturas en la pantalla principal de Lab View.

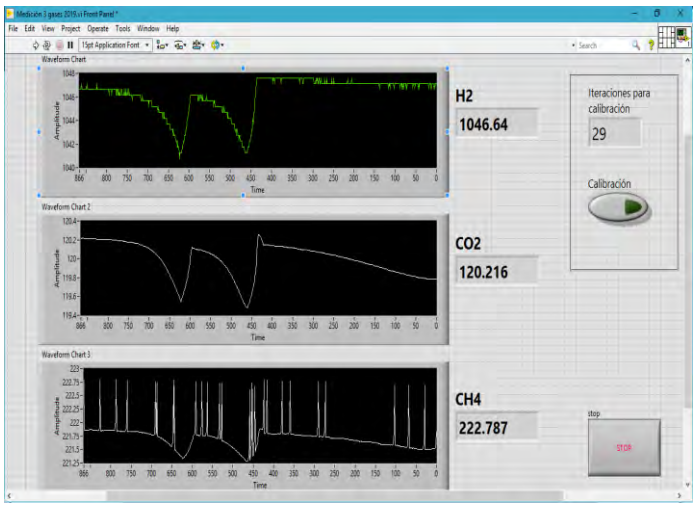


Imagen 5. Medición de muestra 2 relación 80:20.

En la imagen 5 se puede apreciar dos valles producto de la calibración de los sensores y como al inyectar la muestra de gas vuelve a incrementarse la señal de cada sensor y mostrado numéricamente con unidades de PPM en un volumen de 30 mL.

IV. Resultados

El nejayote al día cero presentó un pH de 12.4, 63 g/L de DQO y 454 mg/L de SST. Después del pretratamiento térmico a 37° durante 23 días, el pH disminuyó a 5.6, permitiendo las condiciones adecuadas para diluir la solución nutritiva y el consorcio bacteriano dentro del medio; y así, conformar las relaciones determinadas para el ensayo. Durante los primeros cinco días de retención hidráulica, la cantidad de biogás producido se mantuvo constante, siendo que para el quinto día, el porcentaje de H_2 obtenido para las diferentes muestras, alcanzó su máximo, pasado esté límite, la producción de biogás disminuyó considerablemente durante los siguientes veinte días.

Para determinar la máxima producción de cada gas (H_2, CH_4, CO_2) contenido en la mezcla obtenida de cada muestra, se realizó un análisis numérico en hoja de cálculo de las mediciones obtenidas a partir de las diferentes relaciones (N:n) en cada reactor, resultando que los mejores rendimientos fueron para la relación (80:20) a los cinco días después del pretratamiento del sustrato, dichos valores se indican en la tabla 2.

Tabla 2 Valores de relaciones y gas obtenido

Muestra	H2 (ppm)	CO2 (ppm)	CH4 (ppm)
Relación 1 (100:0)	0.153	10.341	14.94
Relación 2 (80:20)	1046.64	120.216	222.787
Relación 3 (60:40)	726.300411	260.024057	386.770665
Relación 4 (40:60)	457.497417	332.08546	384.57292
Relación 5 (20:80)	236.208272	419.066175	381.9474
Relación 6 (0:100)	9.27969134	523.091832	378.810103

Graficando los datos obtenidos con Lab View, se pueden observar, como se muestra en la imagen 6, las diferentes concentraciones de gas en ppm de cada una de las seis muestras ensayadas.

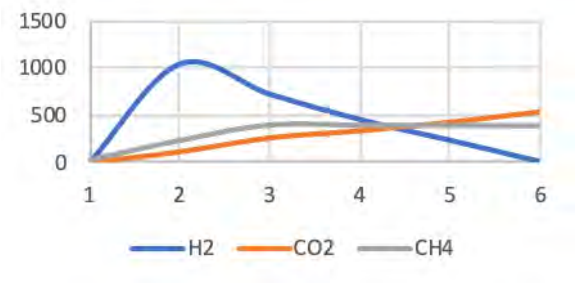


Imagen 6. Gráfico de la concentración de especies gaseosas vs la relación (N:n), en ppm.

También se puede apreciar que la concentración de H_2 decae conforme aumenta la cantidad de nutrientes, y, al contrario, el CO_2 aumenta cuando la relación de nutrientes es mayor. Respecto al CH_4 se observó que se mantiene constante a partir de la muestra 3 (relación 60:40).

A parir de estas mediciones se puede determinar, que la relación nejayote/nutrientes que produjo mayor rendimiento de hidrógeno fue la relación (80:20), obteniéndose alrededor de 1,046.64 ppm de hidrógeno en 30 mL de biogás.

El sistema de adquisición de datos basado en Lab View fue capaz de detectar hidrógeno en una mezcla de varios gases, obteniendo la concentración específica del mismo. Al hacer cromatografía de gas a las muestras se pudo validar la sensibilidad del sistema propuesto, obteniendo valores muy parecidos a los del cromatógrafo.

Conclusiones

El máximo rendimiento de H_2 en este trabajo se obtuvo para la relación nejayote/nutrientes 80:20, con una generación de hidrógeno de 1,046.4 ppm en 30 mL.

Es necesario ensayar nuevas relaciones cercanas a la relación 80:20, para verificar la efectividad del método o encontrar mejores rendimientos para nuevas relaciones. Es posible conectar permanentemente un dispositivo de medición en cada reactor, para colectar datos en tiempos determinados, y obtener la curva de obtención de hidrógeno en tiempo real, de forma qué se encuentre el máximo de producción y por ende, el momento exacto en el que la producción de hidrógeno decae.

El sistema de adquisición de datos se mostró un dispositivo de medición efectivo y fiable para la caracterización de hidrógeno en mezclas de gases, además de ser un dispositivo portátil y de bajo costo. Si se compara su efectividad y practicidad con la de un cromatógrafo de gases convencional, su operatividad es más sencilla ya que los sensores se calibran a cero, purgando el recipiente con helio.

Si se removiesen la mayor parte de las impurezas en el gas obtenido a partir de la fermentación anaerobia del nejayote, se obtendría H_2 con niveles de pureza superiores al 90%, para una relación N:n (80:20). Por tal motivo, la digestión anaerobia es un proceso que debería ser utilizado en el tratamiento de residuos orgánicos como lo son las aguas residuales, debido a que además de ser un sustrato óptimo para la producción de biogás, logra la estabilización de la materia orgánica, que consiste en la mineralización de la misma, la cual, terminado el proceso, puede ser reinsertada a la tierra como enriquecedor natural.

Referencias

[1] F. Sapiña, "El reto energético," ISBN 10: 8437064058, Universidad de Valencia, España, 2006.

[2] J. Galarza, et al., "Situación actual y perspectivas del maíz en México," Servicio de información agrolaimentaria y pesquera, 2012.

[3] NOM-002-SEMARNAT-1996

[4] M. Noeldris, L. López, "Cuban contributions to the development of hydrogen as renewable energy," Rev Cub Quim vol.31, no.1, ISSN 2224-5421, Facultad de Química Universidad de La Habana, Cuba, 2019.

[5] Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, Naciones Unidas, 1992.

[6] M. F. Hordeski, "Alternative Fuels- The Future of Hydrogen," ISBN 0-88173-519-1, The Fairmont Press, USA, 2007.

[7] W. de Jong, J. R. van Ommen, "Biomass as a Sustainable Energy Source for the Future," ISBN 978-1-118-30491-4, John Wiley & Sons Inc., USA, 2015.

[8] A. Ríos, S. Turpin, J. Granados, F. Tavera. "Producción de hidrógeno por digestión anaerobia del nejayote," VII TIBERO, La habana, Cuba, 2016.

[9] A. Bedoya, et al., "Producción biológica de hidrógeno: una aproximación al estado del arte," Dyna, año 75, no.154, pp. 137-157. Medellín, Colombia, 2008.

[10] J. Granados, F. Tavera, O. Calzadilla, L. Medina, G. López, J.M. Velázquez, A. Morales, "Sistema Computarizado de sensado de Gases Contaminantes," VII TIBERO, La habana, Cuba, 2016.

[11] J. Granados, O. Calzadilla, L. Medina, F. Tavera, G. López, J.M. Velázquez, "La física y la problemática del medio ambiente," VII TIBERO, La habana, Cuba, 2016.

Producción fotocatalítica de hidrógeno empleando óxido de zinc modificado con lantánidos

*J. C. Espinoza–Tapia**
Departamento de Procesos y Tecnología
Universidad Autónoma Metropolitana – Cuajimalpa
Av. Vasco de Quiroga No. 4871 Col. Santa Fé Cuajimalpa,
Ciudad de México, México
jespinoza@correo.cua.uam.mx

I. Hernández–Pérez, L. González–Reyes,
O. Olvera–Neria, M. Lara–Hernández
Departamento de Ciencias Básicas
Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco
Av. San Pablo No. 180, Col. Reynosa Tamaulipas,
Azcapotzalco, Ciudad de México, México

J. A. Colín–Luna
Departamento de Energía
Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco
Av. San Pablo No. 180, Col. Reynosa Tamaulipas,
Azcapotzalco, Ciudad de México, México

E. Barrera–Calva
Departamento de Ingeniería en Procesos e Hidráulica
Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa
Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina,
Iztapalapa, Ciudad de México, México

Resumen

En el presente trabajo se desarrolló un proceso fotocatalítico (en un sistema por lotes) para la producción de hidrógeno empleando de una molécula de sacrificio (glicerol) y utilizando nanomateriales de ZnO modificado con la incorporación de tierras raras (Ce, La, Eu al 1 % w/w); los cuales fueron obtenidos por el método de síntesis sonoquímica; el ZnO se obtiene partiendo de un precursor (Acetato de Zinc) para la obtención del óxido; posteriormente se incorporaron a la estructura las diversos lantánidos empleando sales precursoras. Posteriormente a estos materiales se les realizaron diversas pruebas de caracterización: difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de UV-Vis de sólidos, espectroscopia vibracional (FTIR) y por último la técnica de Fotoluminiscencia para analizar las propiedades ópticas de los materiales (emisión y excitación).

Después se realizaron pruebas de evaluación fotocatalítica utilizando una fuente luminiscente en la región UV (λ = 365 nm) y se monitoreo el comportamiento de la reacción mediante técnicas espectroscópicas (disminución indirecta de la molécula de sacrificio); y para corroborar la formación del hidrógeno en nuestro proceso se recurrió a un análisis de combustión a la flama de los productos resultantes. Los resultados obtenidos muestran que la incorporación de las tierras raras favorecen las propiedades fotocatalíticas de los nanomateriales de ZnO.

Keywords — Óxido de Zinc, Lantánidos, Glicerol, Hidrógeno, Proceso Fotocatalítico.

I. INTRODUCCIÓN

Actualmente los principales recursos energéticos empleados para el transporte son los derivados del petróleo, tales como gasolina y gas natural; mientras que el recurso energético con mayor demanda en los hogares e industrias es la energía eléctrica, que en su mayor proporción se obtiene mediante la combustión de recursos fósiles [1]; y hoy en día crece la preocupación de que dicha estructura no perdure por mucho tiempo más; y es inevitable que los combustibles fósiles en algún momento lleguen a su fin, por lo que es necesario contar con nuevas fuentes energéticas renovables y que no comprometan el futuro de las siguientes generaciones [2]. Una alternativa de combustible que reúne estas condiciones es el hidrógeno, el cual es un gas ligero y abundante en el universo; además el utilizar hidrógeno como fuente energética representa conveniente, debido a que cuenta con una elevada eficiencia energética, porque su poder calorífico (140 MJ/kg) es más elevado que el de la gasolina (48 MJ/kg) [3].

El impacto medioambiental con una economía sostenida sobre el hidrógeno mostraría excelentes efectos en el sector energético y en la sustentabilidad, ya que habría una reducción significativa de las emisiones de CO_2, y por tal motivo la disminución de gases con efecto invernadero; lo que provocaría una regeneración gradualmente de la atmósfera, esto debido a una mejor calidad de aire en las ciudades. Estas condiciones se darían a causa de la ausencia de carbono en la combustión en un combustible como el hidrógeno, y esto solo será posible si se dan los parámetros adecuados para su implementación [4]. Desde la década de los años 70´s, diversas organizaciones e industrias han promovido el uso del hidrógeno como combustible para solucionar los problemas de la contaminación del aire y calentamiento global; esto debido a que posee la propiedad de ser un portador energético de alta calidad y al ser usado presenta elevada eficiencia y desprende casi cero emisiones contaminantes; por lo que puede sustituir a los combustibles fósiles [5].

Es cierto que el uso de hidrógeno como combustible es muy ambicioso en la actualidad pues uno de sus limitantes que presenta es su almacenamiento, pues el comprimirlo en su forma gaseosa implica un gasto de energía y por consecuencia una menor eficiencia en su producción [6]. Sin embargo, una revisión de tecnologías de almacenamiento y uso de hidrógeno realizado recientemente [7] muestra que se están desarrollando tecnologías para posibilitar su almacenamiento eficiente.

En los últimos años se ha recurrido al uso de tecnologías de oxidación avanzada para la obtención de hidrógeno, y uno de estos procesos es la fotocatálisis heterogénea, el cual se fundamenta en la interacción de un haz luminiscente y la superficie de un semiconductor, en el cual se promueve la formación de un par hueco-electrón; porque se produce la transferencia de electrones (e^-) de la banda de valencia (BV) que pasan a la banda de conducción (BC), y ocasionando la formación de huecos (h^+). Las especies resultantes de esta transferencia son altamente reactivas en un medio acuso, y propician la reacción de oxidación y/o reducción de compuestos orgánicos de elevada resistencia química [8]. Este tipo de procesos tiene un gran auge, debido a que entregan excelentes resultados en la eliminación de contaminantes orgánicos en volúmenes acuosos; entre la gran cantidad de compuestos, los principales contaminantes orgánicos que han sido motivo de investigación mediante este tipo de procesos se encuentran a los derivados del fenol, subproductos de los insecticidas y pesticidas, y eliminación de colorantes textiles, también los procesos fotocatalíticos están teniendo un amplio desarrollo en la producción de hidrógeno [9].

La fotocatálisis puede dividirse en dos tipos: la fotorreacción catalizada y la fotorreacción sensibilizada, todo depende de donde se produce la excitación inicial; en la primera, la fotoexcitación inicial sucede en la molécula adsorbida en la superficie del catalizador, y en la segunda, que es el caso más general en los procesos fotocatalíticos, la excitación tiene lugar en el catalizador, de manera que este transfiere electrones o energía a la molécula adsorbida. Y en la actualidad uno de los materiales con mayor interés dentro de procesos fotocatalíticos es el ZnO a escala nanométrica, porque es un material semiconductor de la familia II–VI, y que posee una brecha de banda de 3.37 eV (en transición directa) a temperatura ambiente este mineral presenta una diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno produce un alto grado de ionización en su enlace, por lo cual este es el compuesto más iónico de su familia [10].

El ZnO a escala nanométrica es un material con excelentes propiedades fotocatalíticas, pero dichas propiedades pueden mejorarse con la incorporación de elementos metálicos que promuevan la transición electrónica del material; y para este efecto los elementos de la familia de los lantánidos son una excelente opción, por lo cual en el presente proyecto se propuso el incorporar metales de Ce, Eu y La en la estructura del ZnO para mejorar las propiedades fotocatalíticas del semiconductor y obtener un mejor desempeño dentro de un proceso de obtención fotocatalítica de hidrógeno, empleando una molécula de sacrificio (glicerol) [11, 12].

II. METODOLOGÍA DE TRABAJO

Síntesis de Fotocatalizadores

En la síntesis de los nanomateriales de óxido de zinc, se recurrió a un método de obtención por cavitación ultrasónica reportado previamente en literatura [13, 14]. Se utilizó una sal precursora de Zinc (Acetato de Zinc) incorporado en una solución acuosa de etilendiamina, al que se proporciona un tratamiento ultrasónico (durante 60 min) para su posterior secado y caracterización. Para la incorporación de los compuestos lantánidos se emplearon sales precursoras de (Ce, Eu y La); las cuales se incorporaron al sistema previamente descrito a proporción del 1 % peso, esto a los 10 min posteriores al inicio de tratamiento de ultrasonido.

Caracteriación de los Fotocatalizadores

Los fotocatalizadores obtenidos se analizaron mediante diferentes técnicas espectroscópicas de caracterización, como son Difracción de Rayos X (DRX) para la determinación estructural, después se recurrió a espectroscopia de UV–Vis de sólidos para determinar el ancho de la energía de banda de los catalizadores empleando reflectancia difusa y la ecuación de Kubelka–Munk. También se recurrió al uso de espectroscopia vibracional (FTIR) para conocer los cambios propiciados por la incorporación de los compuestos lantánidos, y por último se empleó la técnica de Fotoluminiscencia para analizar las propiedades ópticas de los materiales (emisión y excitación).

Evaluación Fotocatalitica de la obtención de hidrógeno

Las pruebas de evaluación fotocatalítica se llevaron a cabo en un sistema de reducción conformado por un reactor de cuarzo por lotes con chaqueta de recirculación (para controlar la temperatura), además se utilizó una lámpara UV comercial en espiral (10 W y con $\lambda = 365$ nm) como fuente luminiscente, y las evaluaciones se desarrollaron a presión atmosférica (101.021 KPa en la CDMX) y temperatura ambiente (297 K).

En cada análisis se emplearon 250 ml de una solución de glicerol en agua (10 % volumen) en un medio de reacción alcalino (pH 12), esto para promover la reducción de la especie orgánica; y las reacciones se realizaron durante periodos de 180 min cada evaluación, también se adicionaron 0.25 ml de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como agente iniciador de radicales; y en cada reacción se utilizaron 250 mg de fotocatalizador.

El comportamiento de la reacción se monitoreo de manera indirecta empleando espectroscopia de UV–Vis para observar la descomposición de la molécula de sacrificio durante diversos

intervalos de tiempo; además se recurrió a una prueba a la flama para obtener evidencias de la presencia de hidrógeno en los productos resultantes de la reacción; esto debido a que en diversos trabajos han reportado la descomposición de la molécula de glicerol para la generación de hidrógeno [15].

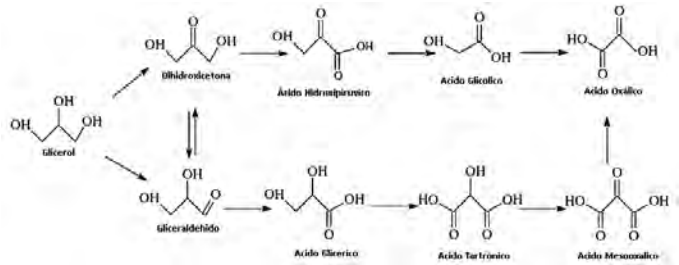


Fig. 1. Esquema de oxidación selectiva del glicerol [15]

Al utilizar la molécula de glicerol en un proceso fotocatalítico, se lleva a cabo una reacción selectiva en la cual se obtienen como subproductos: ácidos carboxílicos (Ácido Oxálico) de gran interés industrial, y posteriormente el mecanismo pasa por la formación de aldehídos (en un caso) y la formación de cetonas (en otro caso), pero en ambos mecanismos se llega al mismo producto resultante (Ácido Oxálico).

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

A continuación se muestran los resultados de la caracterización de los nanomateriales y de las reacciones de evaluación fotocatalítica.

Caracteriación de los Fotocatalizadores

En la Figura 2 se muestran los patrones de DRX de los nanomateriales obtenidos mediante síntesis sonoquímico, en los cuales se aprecian señales correspondientes a los planos en las posiciones 31.6° (100), 34.5° (002), 36.1° (101), 47.5° (102), 58.5° (110), 62.9° (103), 67.8° (112) y 69.1° (201); lo que muestra la formación de la fase wurtzita (forma hexagonal) del ZnO [16]. Después de la incorporación del 1 % en peso de los compuestos lantánidos, los difractogramas de rayos X no se muestran señales que correspondan a la tierra rara en cuestión, esto debido a la cantidad adicionada y por fundamentos de la técnica presenta un límite de detección por muestra de un 8 % en peso o más (por lo que no se aprecia las señales correspondientes a las tierras raras) [17, 18]. En los diferentes difractogramas se aprecian las señales características del ZnO de manera clara y definida, lo cual nos indica que los planos característicos se encuentran definidos, y se pueden utilizar en la ecuación de Debye–Scherrer y se determinaron los tamaños de cristal de los diferentes nanomateriales de ZnO modificados con lantánidos.

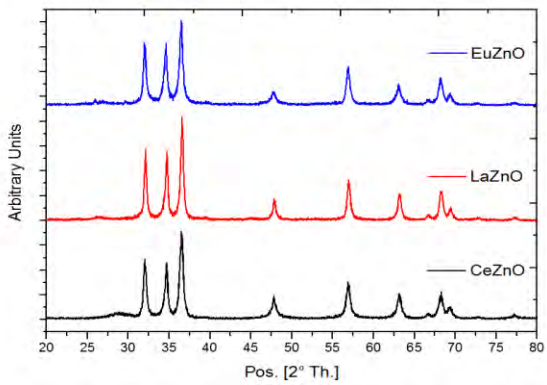


Fig. 2. Patrones de DRX de las muestras de ZnO modificadas con lantánidos

Se utilizó filamento de cobre (λ = 0.15409 nm, Cu – Kα), y se consideró un valor K de un caso esférico 0.9 debido a que los materiales no presentan una estructura cubica; y por último el término β (FMWH) que corresponde al ancho medio del pico a mediana altura.

Tabla 1. *Tamaños de cristal determinados*

Material	2 θ	β (FMWH)	Tamaño (nm)
ZnO	36.1	0.236	30.1
EuZnO	36.2	0.276	32.6
LaZnO	36.2	0.253	33.2
CeZnO	36.2	0.244	34.5

Posteriormente a estos nanomateriales se les realizo la determinación del ancho de banda análisis de UV–Vis de las muestras, resultados que se muestran en la Figura 3; y que debido a la incorporación de los lantánidos se observa un desplazamiento en los valores de ancho de banda: 3.16 eV para el CeZnO, 3.18 eV para el LaZnO y 3.05 eV para el EuZnO.

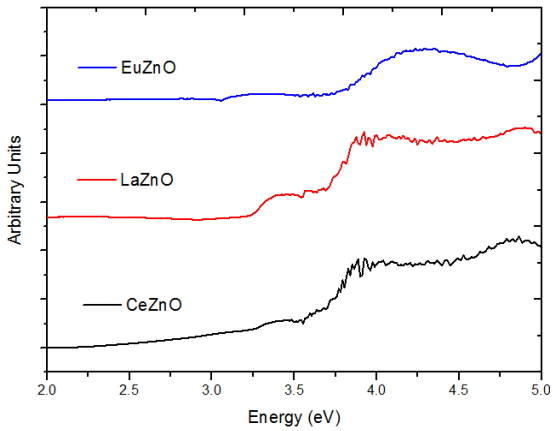


Fig. 3. Análisis de UV-Vis de sólidos para los nanomateriales de ZnO modificados

Los resultados obtenidos de reflectancia difusa (UV–Vis de sólidos) se analizaron mediante la ecuación de Kubelka–Munk (KM) y se los anchos de banda antes mencionados [19, 20]; y para el caso de la muestra de referencia (ZnO no modificado) se obtuvo un valor de 3.21 en un transición indirecta (muestra obtenida mediante el método de síntesis). La incorporación de cada tierra rara implica la formación de sitios interbanda dentro la estructura del material el cual disminuye el tamaño de brecha y modifica el tipo de transición presente en el sistema.

Después se realizó un análisis vibracional de los diferentes nanomateriales de ZnO empleando FTIR dentro del rango de número de onda desde 3500 a 550 cm^{-1}, los espectros obtenidos se muestran a continuación en la Figura 4:

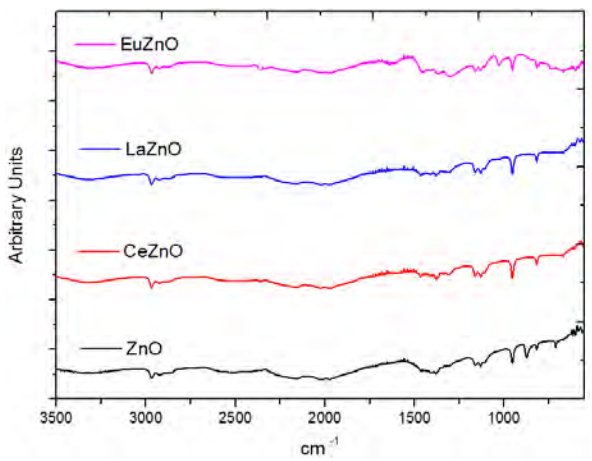


Fig. 4. Análisis de FTIR para los nanomateriales de ZnO modificados

De dicho análisis se encuentran los picos de absorción que muestra la presencia de O-H de modo de estiramiento de H_2O en los nanocristales de ZnO alrededor 2950 cm^{-1} para todas las muestras, también hay señales entre 1380 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} ocasionadas por la presencia de una molécula de O-C-O en la atmosfera; y por último hay señales entre 900 cm^{-1} y 1200 cm^{-1} correspondientes a movimientos asimétricos y estiramientos simétricos del grupo carboxilo (C = O) [12]. La banda principal de absorción de estiramiento del Zn-O cerca de 890 cm^{-1}, la banda de vibración se ubica cerca de los 780 cm^{-1} y 750 cm^{-1}; si se toma como referencia las señales del ZnO sintético, las señales presentan un ligero desplazamiento lateral ocasionado por la sustitución de un metal raro (Eu, La y Ce según cada caso). El desplazamiento lateral hacia una frecuencia más alta confirma que los iones metálicos (y de mayor presencia en Eu) se sustituyen en la matriz de ZnO.

Se realizó el análisis de fotoluminiscencia (fluorescencia) en modo de excitación de las muestras empleando una longitud de onda de 365 nm; y los los resultados muestra que los nanomateriales presentan excitación a los 365 nm (~ 3.4 eV) de elevada intensidad (lo que ocasiona una señal fuera de escala); pero se observa un caso peculiar en el caso del LaZnO, debido a la excitación contigua a la antes mencionada de menor intensidad y que es ocasionada en su totalidad por la presencia del lantano en la estructura (lo que hace referencia a un mayor número de transiciones electrónicas en este compuesto); la cual se encuentra cerca de los 380 nm (~ 3.25 eV), lo cual nos indica que este material presentara un mejor comportamiento fotocatalítico en comparación al resto de los nanomateriales comparados [14].

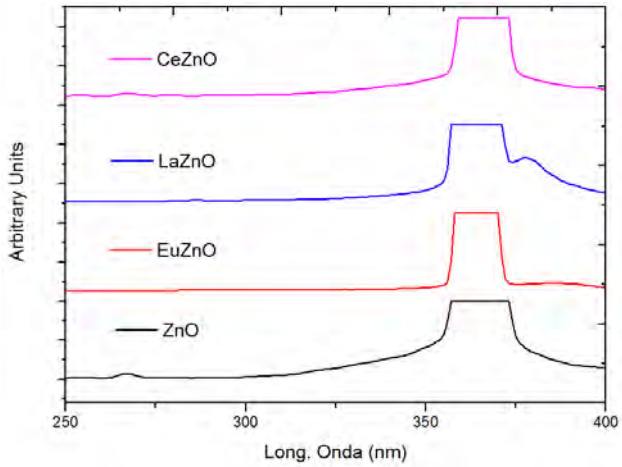


Fig. 5. Análisis de fotoluminiscencia de los nanomateriales de ZnO modificados

Los resultados anteriores comprueban la incorporación de los diferentes lantánidos propuestos en la estructura de ZnO a escala nanométrica; adicionalmente se observa que presentan propiedades optoelectrónicas, por lo que son capaces de utilizarse como fotocatalizadores.

Evaluación Fotocatalitica de la obtención de hidrógeno

Se han observado diversos estudios donde se estudia la descomposición selectiva de la molécula de glicerol son el estudio de Jiang Xiaoliang y col. [21], y la investigación de Shin–ichiro F. y col. [22], trabajos que hablan de la producción fotocatalítica de hidrógeno empleando glicerol como molécula de sacrificio y diferentes semiconductores, partiendo de la reacción de Fischer Tropsch para reducir el compuesto hasta conseguir H_2 y CO_2 como productos resultantes.

$$C_3H_8O_3 + 3H_2O \rightarrow 3CO_2 + 7H_2$$

Tomando como referencia los trabajos mencionados y el sistema de reacción de Prati L. y col. [15], es posible el plantear sistemas de reacción empleando los nanomateriales de ZnO modificados con la incorporación de lantánidos. Por lo cual para la monitorear el comportamiento de la reacción se recurrió al cambio de la posición principal en las señales obtenidas en la espectroscopia de UV–Vis, por lo que se aprecia el desplazamiento lateral debido a la formación de intermediarios de reacción (entre ácidos carboxílicos, cetonas y aldehídos productos derivados de glicerol), indicados en el trabajo de Prati L. y col. [15].

Inicialmente se presenta la reacción con un nanomaterial de ZnO sin modificación (incorporación de lantánidos), a las condiciones anteriormente descritas; cuyo comportamiento se observa a continuación:

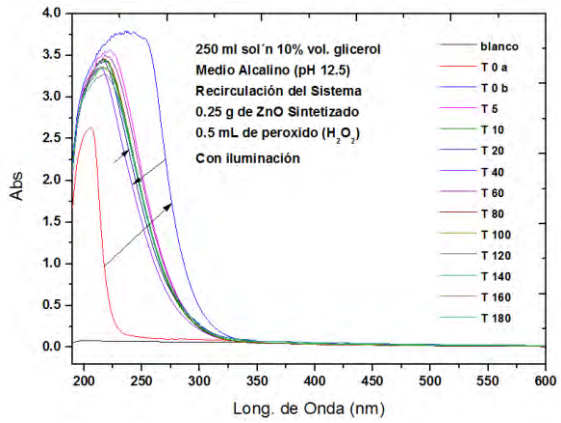


Fig. 6. Comportamiento de la reacción utilizando el ZnO

En el sistema mostrado previamente se observa formación de cetonas y aldehídos debido al desplazamiento lateral de las bandas principales y la posición a la que llegaron (obteniendo Gliceraldehido y Dihidroxicetona principalmente). Después se realizaron las evaluaciones con los nanomateriales de ZnO modificados. El primer material evaluado fue el CeZnO, cuyo comportamiento de reacción se muestra en la Figura 7 siguiente:

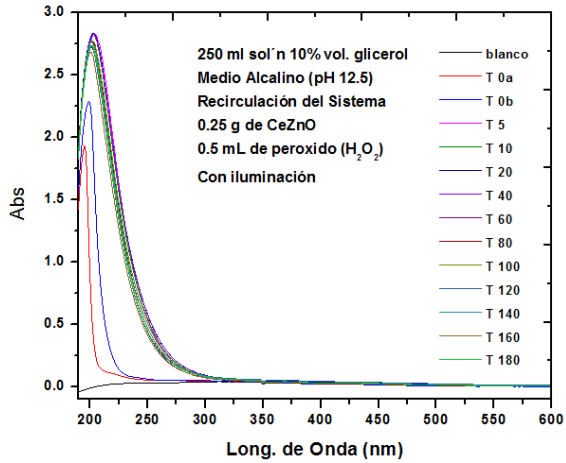


Fig. 7. Comportamiento de la reacción utilizando el CeZnO

Para el CeZnO se aprecia un ligero desplazamiento lateral y ubicando la señal en los 210 nm, lo que indica la formación de ácidos carboxílicos de cadena larga, obteniendo principalmente Acido Glicérico. Posteriormente el fotocatalizador empleado fue el LaZnO que también presenta un desplazamiento lateral cercano a los 210 nm y los 220 nm, y que hace referencia a la formación de ácidos carboxílicos de cadena larga y cadena corta; es decir la obtención de Ácido Hidroxipirúvico y Ácido Glicolico principalmente.

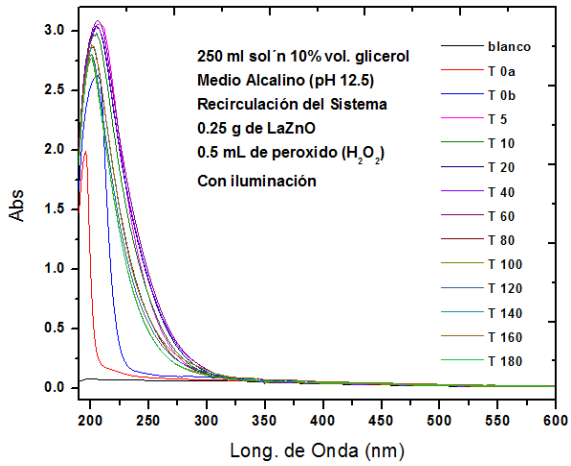


Fig. 8. Comportamiento de la reacción utilizando el LaZnO

Por último trabajo con el EuZnO, y se contempla un claro desplazamiento lateral ubicado a los 210 nm, que hace referencia a la formación de ácidos carboxílicos de cadena larga obteniendo principalmente Acido Glicérico. La Figura 9 siguiente muestra el comportamiento de la reacción empleando EuZnO.

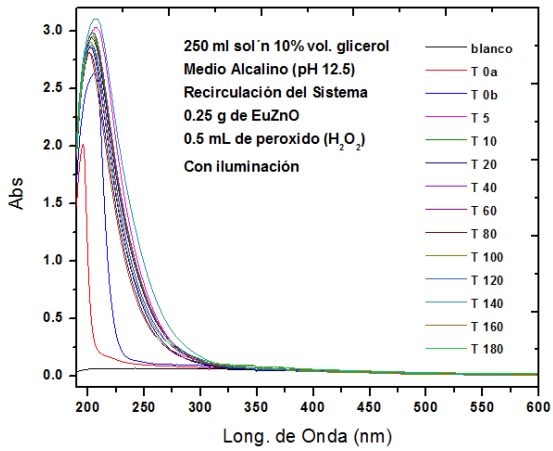


Fig. 9. Comportamiento de la reacción utilizando el EuZnO

A continuación se muestran los resultados de las reacciones realizadas de una manera resumida en la Tabla 2 siguiente.

Tabla 2. *Resultados de las reacciones*

Material	λ máx (nm)	Abs máx.	Efecto Fotocatalítico
ZnO	230	3.5	Formación Cetonas y Aldehídos
EuZnO	202	2.8	Formación Ácidos Carboxílicos
LaZnO	210	3	Formación Ácidos Carboxílicos
CeZnO	210	3	Formación Ácidos Carboxílicos

Los resultados mostrados previamente se aprecia que el medio alcalino muestra buenos resultados de reacción, esto debido a la presencia de exceso de grupos OH^- que facilitaban la formación rápida de radicales •OH, que a su vez acelera la reacción; adicionalmente se observó que el material de LaZnO otorgo el mejor debido que tomo una ruta alterna de reacción en comparación al resto de materiales. También fue posible el observar que los materiales modificados con lantánidos otorgan mejores resultados de reacción (formación de ácidos carboxílicos), debido a que estas etapas son avanzadas en la reacción que las conseguidas con el ZnO (formación de cetonas y aldehídos).

Aunque por las técnicas de análisis empleadas no fue posible el cuantificar la cantidad de hidrógeno desprendido, se recurrió a un análisis de combustión a la flama de los productos resultantes y mediante la valoración de la emisión producida se evalúa la presencia de hidrógeno. El hidrógeno es un elemento que presenta una emisión típica de una tonalidad ligera de color purpura, y en el sistema de evaluación fotocatalítica se empleó un sistema acoplado para llevarlo a combustión mediante flama.

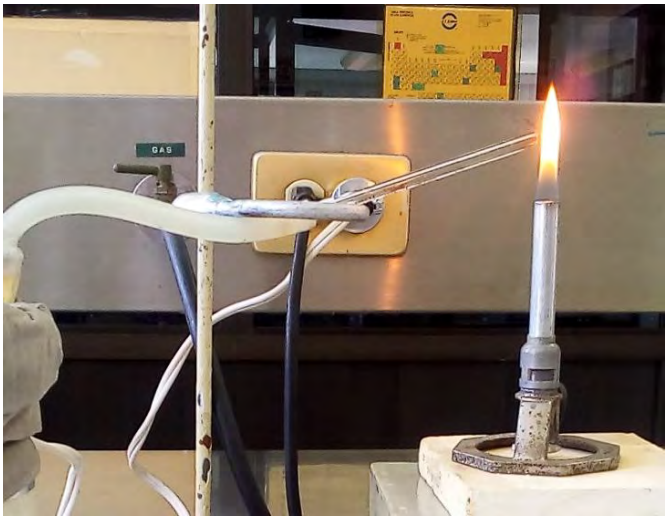


Fig. 10. Emisión de flama lograda con el sistema de fotocatalítico empleando LaZnO

En la Figura 10 previa se aprecia la flama conseguida por la combustión de los productos resultantes, y el color de la flama obtenido durante la evaluación fotocatalítica del LaZnO, la cual muestra la tonalidad típica debida a la emisión luminosa generada por la presencia de hidrógeno [23]. La Figura anterior nos comprueba la presencia de hidrógeno resultante por la descomposición del glicerol (molécula de sacrificio), aunque como ya se mencionó por los métodos empleados no se logró cuantificar la cantidad de hidrógeno producido, más bien fue posible el identificarlo mediante la emisión característica de este elemento.

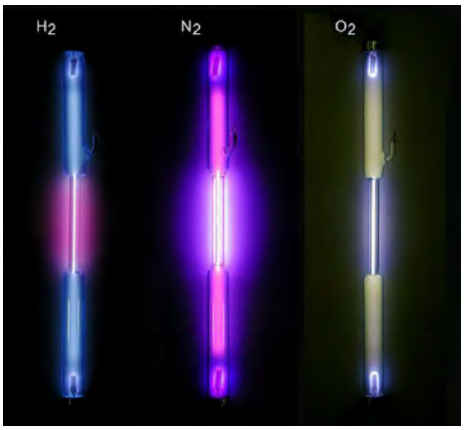


Fig. 11. Emisión característica del hidrógeno [23]

Como se mencionó se utilizó un método de identificación de hidrógeno que permitió corroborar la presencia de hidrógeno gaseoso como producto resultante, aunque es recomendable emplear un sistema de cromatografía de gases acoplado a un detector TCD o un detector de masas para obtener una cuantificación del hidrogeno producido por el sistema planteado.

IV. CONCLUSIONES

Mediante la metodología planteada se logró la síntesis de nanomateriales de ZnO con la incorporación de lantánidos, esto se corroboro mediante las técnicas de caracterización descritas anteriormente que nos proporcionaron la información tanto de las propiedades estructurales de los nanomateriales y de sus propiedades optoelectrónicas.

De igual manera se confirmó que el utilizar materiales en escala nanométrica favorece el desarrollo de la reacción, esto debido a la presencia del confinamiento cuántico del semiconductor y que disminuye el ancho de banda prohibida (favoreciendo el flujo electrónico en el sistema). En general la incorporación de lantánidos a la estructura del ZnO incrementa la velocidad de reacción, pero este efecto puede ser mejorado explorando otras opciones de incorporación en otras relaciones (se sugiere 0.5 %, 1.5 % y 2 %).

Por último de los lantánidos propuestos el lantano fue el que mejor resultado presento debido a tomar una ruta alterna que se aprecia con el resto de materiales, esto debido que los metales lantánidos presentan orbitales 4f de muy baja energía y uno de los electrones 5d y los dos electrones 6s se pierden fácilmente, lo que hace que presenten un estado de oxidación característico de +III (caso del Lantano); pero en el caso del Europio pueden presentar también un estado de oxidación +II y el Cerio puede presentar también un estado de oxidación +IV.

REFERENCIAS

[1] Solorza F. O.; (2016). Introducción reflexión Hidrógeno Energía Renovable. Relaq.mx. Retrieved 11 November

[2] Rifkin J. (2002); La economía del hidrógeno, Ediciones Paidos Ibérica, 1ra Edición, España

[3] Sushant K. (2015); Métodos de producción de hidrógeno limpio, Springer Briefs en Energía, 1ª Edición Suiza

[4] Quintero G. J.G (2013); El Hidrógeno como combustible alternativo en la producción de energía y su implementación en el transporte vehicular; pages 5

[5] Ram B. Gupta (2009); Producción, Transporte y Almacenamiento de Combustible de Hidrógeno, CRC Press Taylor & Francis Group, USA, pages. 4 – 12

[6] Gandía, luis M. & Arzamendi, Gurutze & Diéguez, Pedro M. Renewable Hydrogen Technologies. Production, Purification, Storage, Applications and Safety. Elsevier, 2013

[7] Dutta S. (2014) a review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20:1148-1156

[8] De Lasa H., Serrano B., Salaices M., "Photocatalytic Reaction Engineering", Springer Science-Business Media, LLC, United States of América, 2010: 10 – 50

[9] Borges M. E., Sierra M., Cuevas E., García R. D., Esparza P., "Photocatalysis with solar Energy: Sunlinght - responsive photocatalyst base don TiO_2 553.loaded on a natural material for wastewater treatment". Journal of Solar Energy 135, 2016: 527

[10] Zhe Chuan Feng, "Handbook of Zinc Oxide and Related Materials, Devices and Nano-Engineering", CRC Press Taylor & Francis Group, United States of America, 2013, First Edition

[11] Mahmoud E. W., "Synthesis and optical properties of Ce-doped ZnO hexagonal nanoplatelets", Journal of Crystal Growth, Volume 312, Issue 21, 15 October 2010, Pages 3075-3079

[12] Birajdara S. D., Alange R. C., Morec S. D., Murumkard V. D., Jadhav K. M., "Sol – gel Auto Combustion Synthesis, Structural and Magnetic Properties of Mn doped ZnO Nanoparticles", Procedia Manufacturing 20 (2018) 174–180

[13] González R. L., Hernández P. I., Robles H. F. C. (2011); Efecto del engrosamiento de la anatasa sintetizada por ultrasonidos en las características superficiales BET, Chemical Engineering Science 66, 2011; pages. 721–728

[14] Zhao J. H, Jiang C. L., Hua Z. L., "Photoluminescence of ZnO nanoparticles and nanorods" Optik - International Journal for Light and Electron Optics, Volume 127, Issue 3, February 2016, Pages 1421-1423

[15] Prati Laura, Spontoni Paolo, Gaiassi Aureliano, "From Renewable to Fine Chemicals Through Selective Oxidation: The Case of Glycerol", Topics in Catalysis, Springer Science, 2009, No. 52, pp. 288 – 296. doi: 10.1007/s11244-008-9165-1

[16] Morkoç H. and Özgür Ü., (2009), "Zinc Oxide. Fundamentals, Materials and Device Technology", Wiley – VCH First Edition Germany 12 -70

[17] Guinebretière René (2007), "X – ray Diffraction by Polycrystalline", Wiley – ISTE Ltd First Edition Great Britain: 52 – 94

[18] Cruz Gandarilla F., Cabañas Moreno G., Ortega Avilés M., "Aplicaciones de la Difracción de Rayos – X a Materiales Policristalinos", Sociedad Mexicana de Cristalografía A. C., Laboratorio de Texturas ESFM – IPN, 2015. ISBN 970-9888-00-5

[19] López Rosendo, Gómez Ricardo, "Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO_2: a comparative study", Journal Sol – Gel Science and Technology, No. 61, 2012, pp. 1 – 7

[20] Jayant Dharma, Aniruddha Pisal, "Simple Method of Measuring the Band Gap Energy Value of TiO_2 in the Powder Form using a UV/Vis/NIR Spectrometer" PerkinElmer, Inc. Manual of Operation Spectrometer, United States of America, 2012, pp. 1 – 4

[21] Jiang Xiaoliang, Fu Xianliang, Zhang Li, Meng Sugang, Chen Shifu, "Photocatalytic reforming of glycerol fo H_2 evolution on Pt/TiO_2: fundamental understanding the effect of co-catalyst Pt and the Pt deposition route", Journal of Materials Chemistry A, 2015, No. 2271

[22] Shin-ichiro Fujita, Hiroki Kawamori, Daisuke Honda, Hiroshi Yoshida, Masahiko Arai, "Photocatalytic hydrogen production from aqueous glycerol solution using NiO/TiO_2 catalysts: Effects of preparation and reaction conditions", Journal of Applied Catalysis B: Environmental, 2016, No. 181, pp. 818 – 824

[23] Wikiwand Cold cathode
http://www.wikiwand.com/en/Cold_cathode#/Lamps

Parámetros de estabilización en un reactor anaerobio para la degradación de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos

Iris Sandoval Rojas [a], Edgar Daniel Alanís Silva [a], José Ángel Zarate García [b] Julio César Jacuinde Ruíz [a], José Apolinar Cortés [a], Ma. del Carmen Chávez Parga [a],

[a] División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo,
Morelia, Michoacán C. P. 58060, México

[b]*Instituto Tecnológico del Valle de Morelia*
Morelia, Michoacán, México
*cparga@umich.mx

***Resumen*— En la actualidad, las urbes generan una gran cantidad de residuos sólidos urbanos (RSU), de los cuales el 52.4% es la Fracción Orgánica (FORSU), esta fracción al ser dispuesta en los rellenos sanitarios y como consecuencia de su degradación, genera gases de efecto invernadero, contaminación de suelos y acuíferos, y proliferación de fauna nociva.**

Debido al potencial que tiene esta fracción orgánica y en concordancia con el compromiso internacional de las naciones unidas por buscar nuevas alternativas de aprovechamiento y tratamiento, en este estudio se evaluaron los parámetros que influyen sobre la estabilización de un reactor anaerobio a escala piloto tipo *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (*UASB*) modificado, con un volumen de operación de 60 litros totales, tiempo de Retención Hidráulico (TRH) de 36 horas y temperatura de operación menor a las condiciones óptimas de trabajo de los microorganismos (37 °C). Durante el proceso de estabilización se monitorearon los parámetros de pH, conductividad, temperatura, alcalinidad, relación alfa (α) y producción de biogás durante 93 días.

Los resultados indican que durante la etapa de estabilización el pH mantuvo un valor promedio de 7.07 ±0.245; la conductividad de 2.79 µs/cm ±0.64; la temperatura de 22 °C ±1.48; la alcalinidad de 1,423 $CaCO_3$ mg/l con ±471.51 y la relación alfa (α) de 0.67 ±0.05. Bajo estas condiciones de operación se generaron 15 litros de biogás diarios en los dos últimos meses, lo que indica que el proceso se estabilizó de manera satisfactoria.

Con las condiciones que prevalecieron dentro del reactor se logró la estabilización en tres meses lo cual se considera se encuentra dentro de los parámetros estándares a pesar de que la temperatura fue menor a las condiciones favorables de operación.

Palabras clave*— *Fracción Orgánica de Residuos Sólidos Urbanos, Reactor Anaerobio, Biogás.

Introducción

Actualmente las poblaciones generan del orden de más 42 millones de toneladas por año de Residuos Sólidos Urbanos (RSU), que están constituidos principalmente por materiales de posible reciclaje y materia orgánica denominada Fracción Orgánica de los Residuos Sólidos Urbanos (FORSU) cuyo porcentaje alcanza el 52.4%. El manejo de la parte orgánica es especialmente difícil, ya que tiene un alto contenido de humedad (entre el 80% al 90%) y rápida descomposición [1], por lo que su vertido en los rellenos sanitarios provoca la contaminación del suelo, del agua por efecto de los lixiviados y del aire por el proceso de descomposición anaerobia, en donde se producen gases de efecto invernadero y trazas de otros gases. Es por eso que en concordancia con el compromiso internacional con la Organización de las Naciones Unidas por buscar nuevas alternativas de aprovechamiento y tratamiento de los RSU [2], la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos, implementó un sistema de manejo integral, contemplando un aparatado especial para la FORSU, en el cual se describe, que una alternativa de tratamiento puede ser de tipo biológico a través de reactores anaerobios [3]. Una ventaja en el uso de este tipo de reactores es que las corrientes producto que se obtienen del él, pueden ser aprovechadas; tal es el caso de la corriente gaseosa la cual ésta compuesta principalmente de metano, bióxido de carbono y ácido sulfhídrico, que puede ser utilizada como fuente energética previo tratamiento, y la corriente compuesta por biosólidos que puede ser aplicada como mantillo. Sin embargo, para que los reactores anaerobios funcionen de forma eficiente, se deben de cumplir una serie de condiciones de operación tales como: pH, temperatura, contenido de nutrientes y carga orgánica alimentada, que permitan que los consorcios microbianos presentes en el inóculo realicen de manera eficiente las funciones de hidrólisis, acidogénesis, acetogénisis y metanogénesis [4].

En la presente investigación se estudió el comportamiento del reactor anaerobio en su fase de estabilización, sin control de temperatura. El seguimiento de la estabilización se realizó a través de los parámetros fisicoquímicos como: pH,

temperatura, alcalinidad, relación alfa (α) y producción de biogás.

Metodología

I. Montaje del reactor anaerobio *UASB*

Se utilizó un reactor anaerobio tipo *UASB* a nivel piloto, con un volumen útil de 60 litros; en la parte superior del reactor se encuentra la cámara de captación de biogás con una capacidad de 15 L, en la superficie del líquido dentro del reactor se le instalaron mamparas deflectoras con la finalidad de retener los biogránulos en el agua de la corriente de descarga del reactor [6].

A partir de heces de ganado porcino, se preparó el inóculo a emplearse en el reactor [1]. La FORSU empleada como sustrato estuvo constituida por residuos de la industria restaurantera.

II. Caracterización del sustrato (FORSU) y el inóculo (lodo anaerobio)

Previo al inicio de la operación del reactor, se caracterizó el inóculo y el sustrato con los siguientes parámetros: DQO (Demanda Química de Oxígeno) con el método 8000 HACH, temperatura con la norma NMX-AA-007-SCFI-2013, pH con la NMX-AA-008-SCFI-2000, alcalinidad NMX-AA-036-SCFI-2001, grasas y aceites NMX-AA-005-SCFI-2013, NT (Nitrógeno Total) método 8075 HACH, PT (Fósforo Total) método HACH 10127. De manera particular para el inóculo se determinó: Sólidos Totales (ST), Sólidos Totales Volátiles (STV), Sólidos Suspendidos Totales (SST) Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV) a partir de la norma NMX-AA-034-SCFI-2015

III. Inicio de la operación del reactor anaerobio

Para el inicio de la operación del reactor se alimentaron 20 litros de inóculo y 20 litros de sustrato, manteniendo una relación 20/20; los parámetros de monitoreo de la operación del reactor fueron pH, conductividad, temperatura, alcalinidad, relación alfa (α) los cuales se determinaron cada 72 horas durante la etapa de estabilización.

IV. Operación del reactor anaerobio

El reactor estuvo en operación por un periodo de 93 días, manteniendo la capacidad máxima de trabajo de 60 litros con una relación inóculo sustrato de 20/40. Se estableció un Tiempo de Retención Hidráulico (TRH) de 36 horas, para garantizar la degradación de la materia orgánica, así como la generación de biogás. Durante los días de operación se monitoreo la alimentación y la descarga de la corriente que contiene el sustrato, así como la evolución del inóculo.
La medición de biogás se realizó diariamente mediante el método de aforo por desplazamiento de agua.

Resultados y discusión

Del tiempo total del periodo de operación se observó que al día 50 se inició la producción de biogás, parámetro que nos indica que el inóculo se encuentra estabilizado con respecto al sustrato alimentado y que los consorcios microbianos realizan su función mutualista de forma adecuada.

I. Caracterización del sustrato y el inóculo

De acuerdo con la tabla 1 se observa que el inóculo cuenta con las condiciones favorables para iniciar el proceso de adaptación, ya que los resultados de los parámetros fueron: pH de 7.64, valor que está dentro de lo recomendado según Fajardo (1997) de 7 a 7.8 [6]; Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV) de 28,400 mg/l, los cuales están sobre los 15, 000 mg/l que indica la literatura [1]; la relación α fue de 0.68 que es mayor a los 0.5 recomendados [5].
Con respecto al sustrato, se observa que existen parámetros que se encuentran fuera de condiciones para que éste sea degradado eficientemente: el pH tuvo un valor de 4.24, mientras que el intervalo recomendado se encuentra entre 6 y 8 [5]; la alcalinidad fue de 160 mg $CaCO_3$/l y el valor recomendado debe ser mayor de 12,000 mg $CaCO_3$/l [6]; La carga orgánica de 99,8000 mg/l medida como DQO, por lo que se tuvo que diluir a 15,000 mg/l. Como parte de acondicionamiento del sustrato se realizaron las acciones correspondientes para evaluar los parámetros anteriormente mencionados a las condiciones requeridas.

Tabla 1. Caracterización del inóculo y sustrato

Caracterización del inóculo y sustrato (FORSU)		
Parámetros	Inóculo	Sustrato
pH	7.64	4.24
Conductividad	10.34 mS/cm	6.280 mS/cm
Alcalinidad	1,700 mg $CaCO_3$/l	160 mg/l
Temperatura	22.0 °C	22.1 °C
DQO	47,900 mg/l	99,800 mg/l
Nitrógeno Total	3,600 mg/l	2,110 mg/l
Fósforo Total	2,990 mg/l	990 mg/l
Grasas y aceites	0.1814 mg/l	0.1597 mg/l
ST (Sólidos Totales)	39,730 mg/l	-
STV (Sólidos Totales Volátiles)	26, 500 mg/l	-
SST (Sólidos Suspendidos Totales)	20, 875 mg/l	-
SSV (Sólidos Suspendidos Volátiles)	28,400 mg/l	-
Relación alfa (α)	0.68	-

II. Comportamiento del pH del inóculo

Durante el periodo de estabilización (50 días), el pH tuvo un comportamiento con tendencia a mantenerse en la neutralidad con un valor de 7.07±0.245; sin embargo es de observase que para el día 50 cuando se inicia la producción de metano, este valor se encuentra en 6.8, condición de ligera acidez (figura 1) [2].

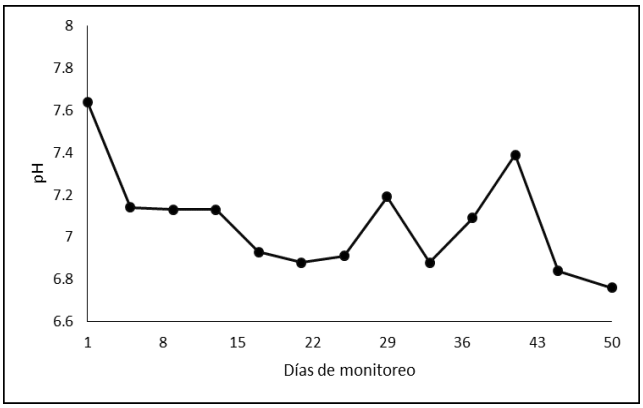


Figura 1. Comportamiento del pH en el inóculo

III. Comportamiento de la Conductividad en el inóculo

La conductividad al inicio se encontró a 10 mS/cm sin embargo, a partir del día 6 se observó que disminuyó considerablemente hasta mantenerse en un promedio de 2.79 µs/cm ±0.64, durante el periodo restante de estabilización (figura 2). La disminución de ésta puede ser atribuible al proceso de lavado por alimentación de sustrato [3] [4].

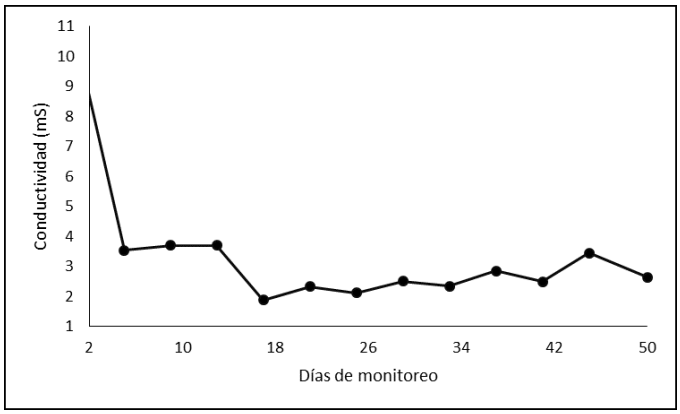


Figura 2. Comportamiento de la conductividad en el inóculo

IV. Comportamiento de la Temperatura en el inóculo

La temperatura del reactor anaerobio se vio influenciada por la temperatura del medio ambiente, con un valor promedio de 22 °C ±1.48 con máximo de 23.7 °C, y un mínimo de 19.2 °C, con ello se puede considerar que trabajó en régimen mesofílico; sin embargo, a pesar de tener una temperatura baja con respecto al valor óptimo (35°C) se presentó la producción de biogás (figura 3) [5].

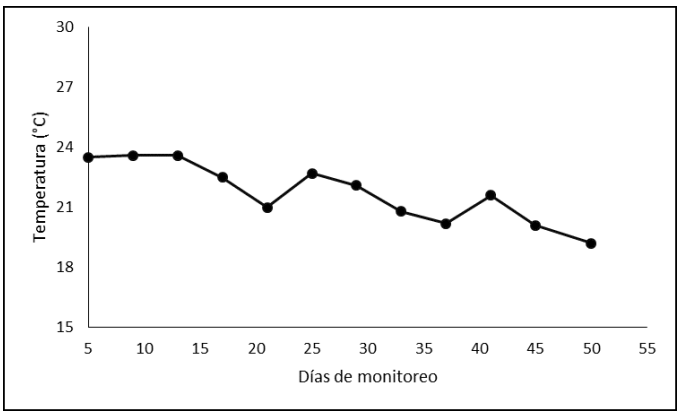


Figura 3. Comportamiento de la temperatura en el inóculo

V. Comportamiento de la Alcalinidad en el inóculo

La alcalinidad en el inicio de la operación se encontraba en 1,700 mg $CaCO_3$/l y durante la operación mantuvo una tendencia a la baja el promedio de 1,423 $CaCO_3$ mg/l con ±471.51; sin embargo, al final tuvo un aumento que llego a 2,800 mg $CaCO_3$ mg/l, día en el que inicia la producción de biogás, por lo que se infiere que éste parámetro es clave para que se lleve a cabo una satisfactoria digestión anaerobia (figura 4) [7].

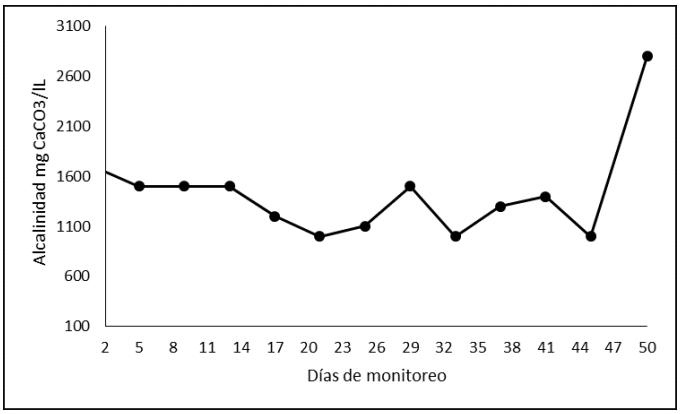


Figura 4. Comportamiento de la Alcalinidad en el inóculo

VI. Comportamiento de la Relación alfa (α) en el inóculo.

La relación alfa (α) durante el proceso de estabilización mantuvo valores superiores a 0.5 (figura 5), con un promedio de 0.67 ±0.05, condición que indica que en el inóculo existe un equilibrio entre la capacidad amortiguadora de los carbonatos y bicarbonatos e hidróxidos con los ácidos grasos generados en el proceso.

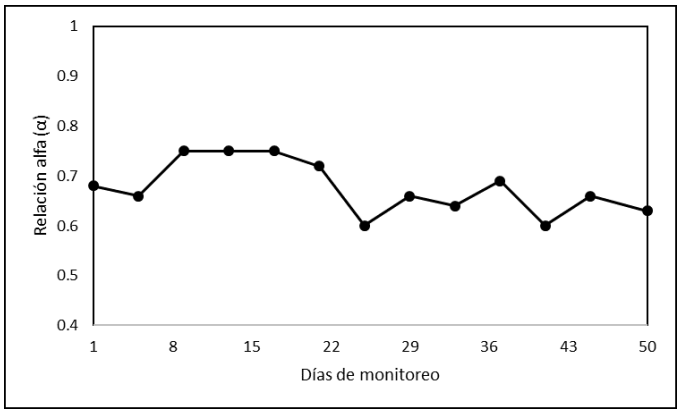


Figura 5. Comportamiento de la Relación alfa (α) en el inóculo

VII. Generación de biogás

La generación de biogás comenzó a partir del día 50 de operación, debido al incremento y acoplamiento en las poblaciones de los microorganismos existentes en el sistema, así como las características de la alimentación proporcionada, llegando a un volumen de hasta 15 litros.

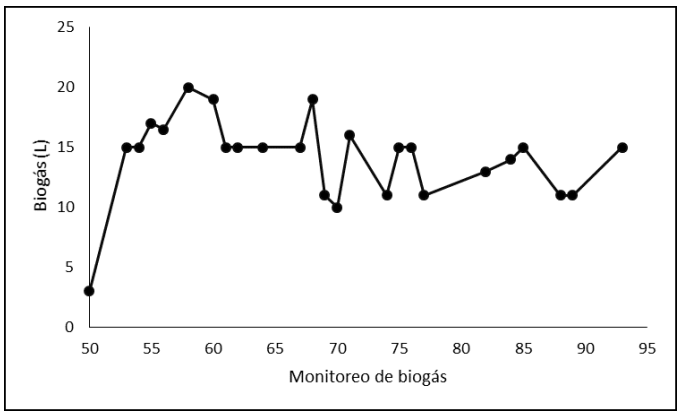


Figura 6. Generación de biogás

Conclusiones

En este trabajo se demostró que existe la posibilidad de tratar la fracción orgánica proveniente de la industria restaurantera, a pesar de que se tienen condiciones sin control de temperatura y por debajo de la óptima.

El mantener el conjunto de los parámetros de pH, alcalinidad, relación α y conductividad dentro de los rangos óptimos permite que se logre la estabilización del reactor.

El tiempo de estabilización del reactor se alcanzó a los 50 días, periodo que se considera normal en los procesos anaerobios con una producción de biogás 7.7 litros por día.

Bibliografía

[1] A. Escorihuela, M. Chávez, Z. Rangei, M. Daimarys, A Díaz y N. Rincón, "Caracterización de bacterias del lodo en reactores anaeróbicos por carga" Boletín del centro de investigaciones biológicas, pp. 259-271, 2001.

[2] LGPGIR, Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos, México Ed., México: LGPGIR, 2015.

[3] PNPGIR, Programa Nacional para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos 2009-2012, Gobierno Federal Ed., México, 2012.

[4] Narihiro, "Microbial community analysis of anaerobic reactors treating soft drink wastewater. Us national library of medicine" Research gate, vol. 2, nº 2016-2024, p. 8, 2015.

[5] C. C. G. Castillo, "Evaluación de la capacidad de remoción de materia orgánica de las aguas residuales de los rastros en un reactor UASB", Tesis de Maestría - U.M.S.N.H., Morelia, 2012.

[6] E. D. A. Silva, "Evaluación técnico-económica de generación de biogás por digestión a anerbia a partir de residuos sólidos orgánicos generados en una industria restaurantera", Tesis de Maestría -U.M.S.N.H., Morelia, 2017.

[7] C. P. Rodríguez, "Evaluación de la producción de biogás bajo condiciones controladas de temperatura en un reactor UASB con alimentación intermitente de agua residual de rastro", Tesis de Doctorado - U.M.S.N.H., Morelia, 2013.

[8] M. Y. Eddy, Waster Water Engineering Treatment and Reuse, New York, Mc Graw Hill, 2003.

[9] Caicedo, "Diseño, construcción y arranque de un reactor UASB piloto para el tratamiento de lixiviados". Colombia, Manizales, 2006.

[10] Diez, "Puesta en marcha y operación de una planta anaerobia-aerobia a escala de laboratorio para el tratamiento de RIL de la industria cervecera". 2002.

[11] SEMARNAT, "Informe de la situación de del medio ambiente en México compendios de estadísticas ambientales" SEMARNAT, MÉXICO, 2012.

[12] T. Forster-Carneiro, M. L.A. Fernández, I. Pérez García, C. Romero García y. D. S. Álvarez Gallego, Biometanización de la fracción orgánica de residuos sólidos urbanos: proceso SEBAC, Universidad de Cádiz, 2004.

[13] SEMARNAT, "Residuos", México, 2012.

Agradecimientos

A la Coordinación de la Investigación Científica de la U.M.S.N.H. por el apoyo otorgado mediante el proyecto No. 33778 - 2019. Al Conacyt por el apoyo financiero otorgado para la realización de estudios de Posgrado Becario No.893111.

Generación de biogás a partir de residuos orgánicos como fuente de energía renovable

Laura Annette Romero De León, Pedro Quinto Diez
Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica,
Unidad Zacatenco
Instituto Politécnico Nacional
Ciudad de México, México
lauraromero0717@gmail.com, pqd510@hotmail.com

Luis Raúl Tovar Gálvez
Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios
sobre Medio Ambiente y Desarrollo
Instituto Politécnico Nacional
Ciudad de México, México
lrtovar@hotmail.com

***Resumen*. La fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos (FORSU) y la presencia de lirio acuático en los cuerpos de agua de la Ciudad de México, aumenta drásticamente cada año. Estos residuos ocasionan problemas de salud, contaminación de fuentes hídricas, suelo y aire. El proceso de co-digestión anaerobia (CDA) es el método más efectivo para tratar los residuos antes mencionados. Una ventaja del proceso de CDA es la obtención de biogás que, al ser rico en metano, puede ser utilizado como fuente de energía renovable. En este trabajo se realiza la co-digestión anaerobia y digestión anaerobia (DA) del lirio acuático y FORSU, empleando lixiviados como inóculo, así como el cálculo del potencial bioquímico de metano (PBM) de los sustratos. Los tratamientos se realizaron por triplicado en digestores batch de 125 mL a condiciones termofílicas (55 °C) y agitación constante (70 rpm), durante un periodo de 50 días. La cantidad de materia orgánica y el volumen de inóculo añadidos a cada tratamiento, se determinó considerando el contenido de sólidos volátiles (SV) de cada uno de los sustratos involucrados, a dos relaciones sustrato/inóculo (s/i) (1:1 y 2:1). También se usaron dos controles, uno positivo, que utilizó celulosa como sustrato, y uno negativo, que contenía únicamente inóculo. Los resultados mostraron mayor producción de biogás en el proceso de DA de la FORSU a una relación s/i 1:1 (594 ± 44 mL/gSV$_{añadido}$); sin embargo, no hubo diferencia significativa entre el PBM de este tratamiento (387 ± 30 mL/gSV$_{añadido}$) y el obtenido en la CDA (337 ± 23 mL/gSV$_{añadido}$), a la misma relación s/i ($p<0.05$).**

***Palabras clave: biogás, co-digestión anaerobia, energía renovable, fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos (FORSU), lirio acuático*.**

I. Introducción

Los combustibles fósiles son la fuente dominante de energía a nivel mundial [1]. La degradación del medio ambiente, problemas de salud y el cambio climático global son ocasionados por el uso de combustibles fósiles como fuente de energía primaria [2], [3]. Actualmente, muchas investigaciones se centran en el desarrollo de recursos energéticos renovables, para contrarrestar el impacto negativo y la dependencia hacia los recursos no renovables [4]. Una fuente natural de emisión de gases de efecto invernadero (GEI) son los residuos orgánicos [5]. El lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) y la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos (FORSU) requieren de atención inmediata, debido a su incremento continuo; además, estos residuos son un recurso potencial para la obtención de una fuente de energía renovable [6].

El lirio acuático es una planta flotante nativa del Amazonas [7] y es considerada "la planta acuática más problemática del mundo"[8], [9]. En la actualidad está presente en los cuerpos de agua de todas la regiones tropicales y subtropicales alrededor del mundo [10]. En México, fue introducida durante el gobierno del general Porfirio Díaz [11], ocasionando graves problemas al ambiente, salud y considerables repercusiones socioeconómicas [7], [12]. La rápida tasa de crecimiento y propagación de esta planta, es la responsable de los problemas que se enlistan a continuación:

- Obstrucción de: sistemas de riego, suministro de agua y generación de energía hidráulica [8], [13].
- Interferencia con la navegación y el uso recreativo de los sistemas acuáticos [7], [8], [13], [14].
- Bloqueo de canales de drenaje y ríos, ocasionando inundaciones [8], [14], [15].
- Aumento de la evapotranspiración [13], [15]. La tasa de pérdida de agua puede llegar a ser hasta 1.8 veces mayor que la evaporación de la misma superficie, pero libre de plantas [8].
- Reducción de la biodiversidad. Cuando el lirio acuático cubre en su totalidad un cuerpo de agua, crea una alfombra gruesa y compacta que impide el paso de la luz solar y la solubilidad del oxígeno, modificando sus condiciones físico-químicas y cantidad de nutrientes. Lo anterior provoca cambios en la distribución y diversidad de las comunidades nativas de plantas y animales; así como vectores de enfermedades tales como malaria, esquistosomiasis, filariasis linfática [7], [8], [13], [16] dengue, helmintiasis, encefalitis, paludismo y fiebre amarilla [17].
- Obstrucción de la pesca. El lirio acuático dificulta la captura de los peces teniendo un efecto adverso en la

calidad de vida y el desarrollo sostenible de las regiones que presentan este problema [8].

- Disminución de la calidad del agua. El color, pH y cantidad de sólidos suspendidos se ven modificados con la presencia de lirio acuático, aumentando la cantidad de tiempo y dinero que se invierten en el tratamiento del agua [8].

En el 2017, los habitantes y población flotante de la Ciudad de México, generaron 12,998 toneladas diarias de residuos sólidos, de los cuales 8,176 toneladas fueron enviadas a las 12 estaciones de transferencia ubicadas entre los núcleos generadores y sitios de aprovechamiento o de disposición final. Posteriormente, después de un proceso de clasificación, los residuos se enviaron a plantas de selección, plantas compactadoras, plantas de composta y sitios de disposición final. Del total de los residuos ingresados diariamente a las estaciones de transferencia, el 16.81 % (1,374 toneladas) corresponden a la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos (FORSU) que fueron transportados a plantas de composta [18]. En la plantas de composta son inevitables la proliferación de fauna nociva y las emisiones de gas metano (CH_4) a la atmósfera; este último, como GEI, es 25 veces más dañino que el dióxido de carbono (CO_2) [5].

Durante el proceso de transformación de la FORSU en composta se generan lixiviados. De acuerdo a la NOM-083-SEMARNAT-2003, el lixiviado es "un líquido que se forma por la reacción, arrastre o filtrado de los materiales que constituyen los residuos y que contienen en forma disuelta o suspensión, sustancias que pueden infiltrarse en los suelos o escurrirse fuera de los sitios en los que se depositan y que puede dar lugar a la contaminación del suelo y de cuerpos de agua, provocando su deterioro y representar un riesgo potencial a la salud humana y de los demás organismos vivos" [19].

La prevención de las emisiones de CH_4 de fuentes naturales es crucial para la protección del medio ambiente y el control del calentamiento global [4]. La producción contralada de CH_4 y la gestión sostenible de los residuos orgánicos se puede lograr mediante el proceso de digestión anaerobia (DA). Este proceso consiste en la oxidación biológica de la materia orgánica, en ausencia de oxígeno, causada por la acción de microorganismos específicos, obteniendo un valioso recurso energético compuesto principalmente por metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2), conocido como biogás [20], [21]. El biogás, como fuente de energía renovable, puede ser utilizado para producir calor y/o electricidad, debido a que tiene un poder calorífico de 35,793 kJ/m^3_{STP} [22]; también puede ser utilizado como combustible vehicular [9] o ser inyectado en la red de gas natural [23].

En algunas ocasiones, la DA de un único sustrato puede implicar una menor producción de biogás, lo que es desfavorable para la obtención de energía. La DA de la FORSU tiene un potencial de generación de biogás más alto que el del lirio acuático, debido a que su digestión es más fácil y rápida; sin embargo, el proceso puede inhibirse debido a la acumulación de ácidos grasos volátiles (AGV) y el desequilibrio de nutrientes [24]. Para mejorar las limitaciones que implica la degradación de un residuo orgánico como único sustrato, se lleva a cabo el proceso de co-digestión anaerobia (CDA).

Diversos estudios han demostrado que la CDA de dos o más sustratos de diferente origen, da como resultado un proceso mejor equilibrado, en términos de nutrientes, y mayor accesibilidad a los microorganismos para degradar la materia orgánica. Otros beneficios del proceso de CDA son equilibrio de pH, la dilución de posibles compuestos tóxicos presentes en cualquiera de los sustratos involucrados y el aumento de la gama de cepas bacterianas que participan en el proceso [25]. Patil et al. [26] estudiaron el efecto de mezclado de lirio acuático y desechos de ovejas sobre la producción de biogás mediante el proceso de CDA. Los resultados mostraron que a una relación de 4:12.01:83.90 de lirio acuático:residuos de oveja:agua se obtenía la mayor producción de biogás (0.36 L/gSV), mientras que en el tratamiento sin residuos de ovejas (8:0:92) obtuvo únicamente 0.185 L/gSV. Tasnim el al. [27] analizaron y compararon la producción de biogás de estiércol de vacuno, lodos anaerobios, residuos de cocina y lirio acuático, a una relación de mezclado 1:1. Durante la CDA del lirio acuático, estiércol de vacuno y lodos anaerobios obtuvo una producción de biogás de 812 mL, mientras que en la DA de los residuos de comida y estiércol de vacuno se obtuvieron únicamente 335 mL. Barua et al. [24] evaluaron la producción de biogás en el proceso de CDA de lirio acuático (con y sin tratamiento) y residuos de comida, a diferentes relaciones de mezclado. La CDA a una relación de mezclado de 2, usando lirio sin tratamiento, produjo 4,328 ± 12 mL de biogás y a una relación de 1.5 y de lirio acuático tratado, 5,017 ± 15 mL. Priya et al. [28] estudiaron el rendimiento de biogás durante la CDA de lirio acuático y residuos de comida y lodos residuales como inóculo. Durante la CDA de lirio acuático y los residuos de comida obtuvo 400 $mL_{biogás}/gSV$; mientras que en la DA del lirio obtuvo 150 $mL_{biogás}/gSV$. En todos los trabajos citados, el proceso de co-digestión anaerobia mejoró la producción de biogás.

Como una solución viable para el tratamiento de los residuos orgánicos que se generan en la Ciudad de México y una alternativa de fuente de energía renovable, en este estudio se realizó la co-digestión anaerobia y digestión anaerobia del lirio acuático y la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos, empleando lixiviado como inóculo, a condiciones termofílicas. El estudio se llevó a cabo usando dos relaciones sustrato/inóculo (1:1 y 2:1), sobre una base de sólidos volátiles, para determinar el potencial bioquímico de metano de los sustratos y la relación s/i que genere la mayor cantidad de biogás.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Sustratos e inóculo

Para el proceso de co-digestión anaerobia, el lirio acuático se consideró como sustrato, la FORSU como co-sustrato y el lixiviado sirvió como inóculo. El lirio acuático fue recolectado en el canal de Cuemanco y la FORSU fue obtenida de un vehículo recolector bicompartido en una Estación de Transferencia, ambos sitios ubicados en la alcaldía de Xochimilco, Ciudad de México. El lixiviado se obtuvo de la Planta de Composta Bordo Poniente, ubicada en el km 2.1 de la autopista Peñón-Texcoco, Estado de México. Con la finalidad de aumentar el área expuesta a los microorganismos y facilitar la degradación de los sustratos, se redujo el tamaño de partícula DEL SUSTRATO a aproximadamente 5 mm. La homogeneidad de los sustratos se logró mediante la aplicación de la Norma Mexicana NMX-AA-15-1985 [29]. Los sustratos se caracterizaron físico-químicamente y posteriormente se almacenaron a -40 °C, en un ultracongelador, hasta su uso. El inóculo fue preincubado, durante un periodo de 20 días a 55 °C, para agotar la materia orgánica biodegradable residual [30] y adaptar a la comunidad microbiana a la temperatura a la que se llevó a cabo el proceso. En el control positivo se utilizó, como sustrato, papel filtro Whatmann #40 de 110 cm 1440-110. La caracterización inicial de los sustratos e inóculo, se muestran en la Tabla 1.

B. Digestores batch

Se realizó, de manera simultánea, la CDA del lirio acuático y FORSU, así como la DA de cada uno de los sustratos. Cada prueba se realizó por triplicado en viales de vidrio de 125 mL que actuaron como digestores batch, considerando las relaciones s/i 1:1 y 2:1. También se utilizó un control negativo (CN) que contenía únicamente inóculo y un control positivo (CP) que contenía celulosa e inóculo. El control positivo (CP) permite la validación del inóculo con un sustrato estándar como la celulosa [31], mientras que el control negativo sirve para determinar la cantidad de biogás y metano que el inóculo aporta a cada uno de los tratamientos. Los sólidos volátiles (SV) fueron el único parámetro considerado para determinar la masa de sustratos y el volumen de inóculo alimentados a los digestores (Tabla 2). El volumen de trabajo en cada digestor fue de 60 mL con un espacio de cabeza de 65 mL para el almacenamiento del biogás producido. Los digestores se sellaron con un tapón de neopreno y un anillo de aluminio y se purgaron con gas helio, durante 30 s a 2.7 bar, para garantizar condiciones anaerobias. El experimento se realizó durante un periodo de 50 días a condiciones termofílicas (55 °C) y una agitación constante de 70 rpm. Se verificó que el valor de pH del inóculo (7.87 ± 0.06) estuviera dentro de los límites recomendados (> 7.0 and <8.5) en [31].

Tabla 1. *Caracterización físico-química inicial de los sustratos e inóculo.*

Parámetro	FORSU	Lirio acuático	Inóculo	Celulosa
Humedad (%)	88.33 ± 0.25	90.61 ± 0.77	89.10 ± 0.03	4.81 ± 0.06
pH en agua 1:5	4.19 ± 0.09	6.66 ± 0.05	7.87 ± 0.06[a]	---
ST (%)	23.01 ± 3.5	8.33 ± 0.74	3.58 ± 0.20	95.19 ± 0.06
SV (%)	90.70 ± 3.24	76.97 ± 0.97	12.15 ± 1.80	99.99 0.01

[a.] El pH del lixiviado se midió sin realizar dilución en agua.

Tabla 2. *Cantidad de sustratos y volumen de inóculo usados en los tratamientos de CDA y DA, sobre una base de SV.*

Tratamiento	Lirio (g)	FORSU (g)	Inóculo (mL)	Celulosa (g)
Co-digestión s/i 1:1	2.5 (0.16)[b]	2.5 (0.51)	55 (0.67)	---
Co-digestión s/i 2:1	4.5 (0.29)	4.5 (0.94)	51 (0.62)	---
Digestión lirio s/i 1:1	9.5 (0.61)	---	50.5 (0.61)	---
Digestión lirio s/i 2:1	16.4 (1.06)	---	44 (0.53)	---
Digestión FORSU s/i 1:1	---	3.3 (0.69)	57 (0.69)	---
Digestión FORSU s/i 2:1	---	6.2 (1.30)	54 (0.65)	---
Control positivo s/i 1:1	---	---	59 (0.72)	0.8 (0.72)
Control negativo	---	---	53 (0.64)	---

[b.] Las cantidades entre paréntesis corresponden a los gramos de SV añadidos.

C. Métodos analíticos

Los sustratos e inóculo utilizados se caracterizaron físico-químicamente de acuerdo a la Tabla 3. El contenido de N_2, CH_4 y CO_2 presentes en el biogás, se determinó mediante el uso de un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Autosystem, equipado con una columna de acero inoxidable Porapak QS de 182.88 cm de longitud, 3.175 mm de diámetro externo y 2.1 mm de diámetro interno, detector de conductividad térmica (DCT) y helio como gas acarreador. La producción de biogás se cuantificó mediante el método de desplazamiento de columna. Siguiendo las recomendaciones presentadas en [31], el volumen de biogás generado se estandarizó a 0 °C y 1 atm. La composición y producción de biogás se midió dos veces por semana durante el periodo de experimentación.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Producción diaria de biogás

En todos los tratamientos, la generación de biogás inició desde el primer día, pero con volúmenes menores a 5 mL. En la Fig. 1 a) y b) se muestra la generación diaria de biogás para los tratamientos realizados a las relaciones s/i 1:1 y 2:1, respectivamente. De los tratamientos realizados a una relación s/i 1:1, la DA de la FORSU presentó la máxima producción de biogás (106 ± 8 mL) el día 24. Mientras que en los tratamientos realizados a la relación s/i 2:1, la máxima producción de biogás

Tabla 3. *Métodos de análisis de la caracterización físico-química de los sustratos e inóculo.*

Parámetro		Unidades	Método de análisis	Referencia
pH	pH	---	Lectura con potenciómetro, suspensión en agua 1:5	[35]
ORP	Potencial de óxido-reducción	mV	Lectura con medidor de ORP, suspención en agua 1:5	
CE	Conductividad eléctrica	µS/cm	Lectura con conductímetro, suspensión en agua 1:5	
Humedad	Humedad	%	Gravimétrico, secado de la muestra a 70±5 °C durante 24 h	
ST	Sólidos totales	g/kg	Gravimétrico, secado de la muestra a 70±5 °C durante 24 h	
SV	Sólidos volátiles	g/kgBS[c]	Gravimétrico, calcinación de la muestra a 550 °C durante 2 h	
CO	Carbono orgánico	%BS	Cálculo a partir de la materia orgánica.	
NTK	Nitrógeno total Kjeldahl	%BS	Digestión Kjeldahl	[36]
Lignina	Lignina	%BS	Gravimétrico, digestión en ácido sulfúrico al 72%	[37]

[c] BS:Base seca

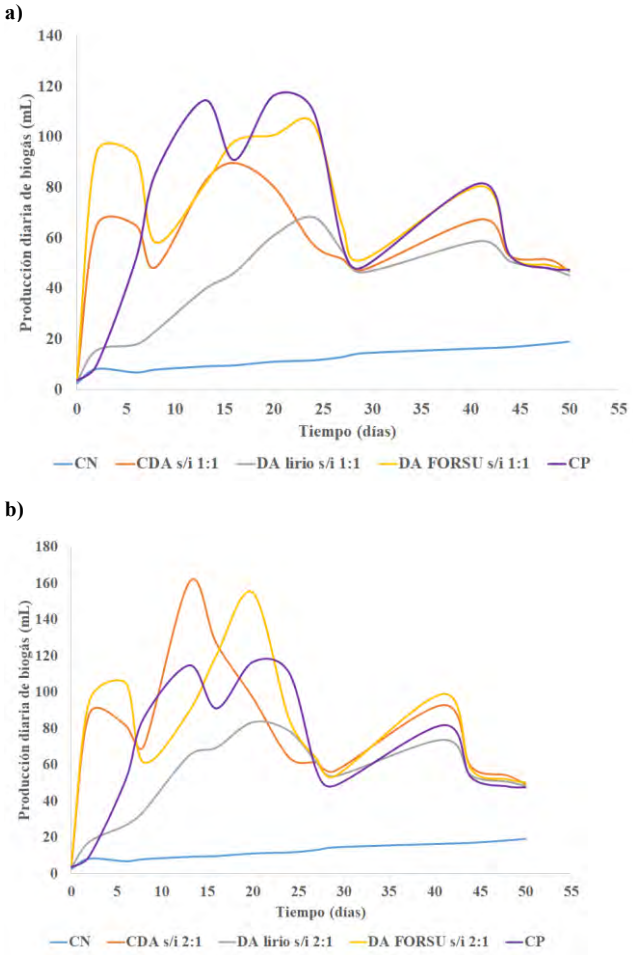


Fig. 1. *Producción diaria de biogás de los tratamientos realizados a la relación s/i a) 1:1 y b) 2:1.*

la presentó la CDA el día 13 (161± 4 mL). Todos los tratamientos realizados a la relación s/i 2:1 mostraron mayor producción de biogás diaria en comparación a los realizados a la relación s/i 1:1. Esto coincide con lo reportado en [24]; es decir, que los experimentos realizados a una relación de 2 presentaron la mayor producción de biogás.

B. Producción acumulada de biogás

El volumen acumulado de biogás para cada tratamiento se obtuvo restando el volumen acumulado de biogás generado por el CN. La figura 2 a) y b) muestra la producción acumulada de biogás para las relaciones s/i 1:1 y 2:1, respectivamente. En la Fig. 2 se observa que en el día 50 comienza la disminución de la producción de biogás en todos los tratamientos. La DA de la FORSU a la relación s/i 2:1 presentó la mayor producción de biogás acumulado con un valor de 895 ± 22 mL. La menor producción de biogás acumulado la presentó la DA del lirio acuático a la relación s/i 1:1 con un valor de 389 ± 19 mL. En los tratamientos de CDA, la mayor producción acumulada de biogás se obtuvo con la relación s/i 2:1 (869 ± 8 mL). Barua et al. [24], realizaron la CDA del lirio acuático y residuos de comida, usando estiércol de vacuno como inóculo, en digestores batch de 1 L, obteniendo la mayor producción acumulada de biogás (4,328 ± 12 mL) cuando usó una relación de 2. El volumen de biogás producido es mayor debido a la cantidad de sustratos e inóculo utilizados, pero coincide con este estudio en que la CDA a una relación s/i 2:1 es el tratamiento que produce el mayor volumen de biogás. Chuang et al. [32] obtuvieron una producción acumulada de biogás de 567 mL en la DA del lirio acuático. Este valor supera al obtenido en este estudio para el mismo tratamiento, a una relación s/i 2:1; sin embargo, la producción acumulada de metano reportada en [32] es de 298.8 mL y la obtenida en este estudio fue de 368 ± 6 mL (Fig. 4 b).

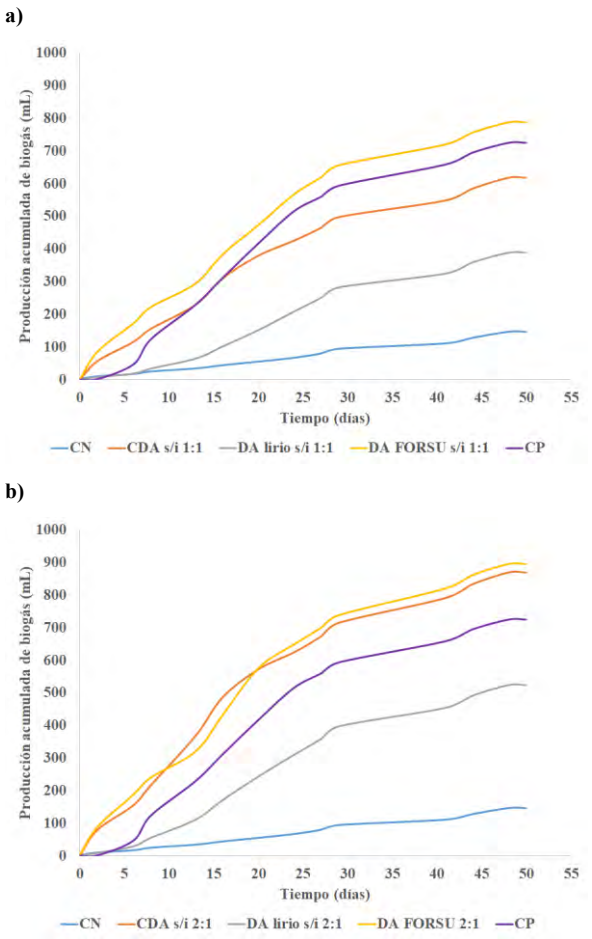


Fig. 2. *Producción acumulada de metano en los tratamientos realizados a la relación s/i a) 1:1 y b) 2:1.*

Tabla 4. *Rendimiento de biogás y PBM de la CDA y DA de la FORSU y lirio acuático.*

Tratamiento	Relación s/i	Producción de biogás ($mL/gSV_{añadido}$)	Producción de CH_4 ($mL/gSV_{añadido}$)
Codigestión (lirio-FORSU)	1:1	483 ± 38	337 ± 23
Codigestión (lirio-FORSU)	2:1	486 ± 53	314 ± 17
Digestión lirio	1:1	339 ± 15	268 ± 7
Digestión lirio	2:1	350 ± 15	246 ± 4
Digestión FORSU	1:1	594 ± 44	387 ± 30
Digestión FORSU	2:1	474 ± 45	299 ± 13
CP	1:1	525 ± 30	318 ± 7

C. Producción diaria de metano

La Fig. 3 a) y b) muestra la producción diaria de CH_4 para la relación s/i 1:1 y 2:1, respectivamente. Para los tratamientos realizados a la relación s/i 1:1, la mayor producción de CH_4 se obtuvo el día 24 (79 ± 7 mL) en la DA de la FORSU. En los tratamientos realizados a la relación s/i 2:1, la mayor producción de CH_4 se obtuvo el día 20, también en la DA de la FORSU (117 ± 11 mL). En el día 50, en todos los tratamientos, se observa una producción de CH_4 de aproximadamente 30 mL. La DA del lirio acuático presenta la menor producción diaria de CH_4 en ambas relaciones s/i.

D. Producción acumulada de metano

La producción acumulada de CH_4 debida al sustrato, para cada uno de los tratamientos, se presenta en la Fig. 4 a) y b). La producción de CH_4 debida al sustrato, se obtuvo restando la producción de CH_4 del CN a la producción de CH_4 de cada uno de los tratamientos. De acuerdo a [31], la producción de metano del CN no debe de ser mayor al 20% del total de la producción de metano de los sustratos; esto se cumple en cada uno de los tratamientos realizados en este estudio. El PBM alcanzado en el tratamiento de DA de la FORSU a una relación s/i 1:1 fue de 387 ± 30 $mL_{CH4}/gSV_{añadido}$, este valor representa la máxima obtención de metano de los tratamientos realizados. Mientras que el menor PBM corresponde a la DA del lirio acuático, a una relación s/i 2:1, con un valor de 246 ± 4 $mL_{CH4}/gSV_{añadido}$. En la Tabla 4 se muestra el PBM obtenido en cada uno de los tratamientos realizados. Hansen et al. [33] consiguieron la generación de 494 $mL_{CH4}/gSV_{añadido}$ durante la DA de la FORSU a 55 °C, a una relación 1:1 usando estiércol como inóculo; mientras que el valor obtenido en este estudio, para el mismo tratamiento, es menor. Es posible que la diferencia se deba a la composición de la FORSU y al inóculo utilizado. Barua et al. [34] reportan que a una relación de 2, durante la DA del lirio acuático, obtuvo 143 ± 14 $mL_{CH4}/gSV_{añadido}$, mientras que en el presente estudio se obtuvieron 246 ± 4 $mL_{CH4}/gSV_{añadido}$. En los tratamientos de CDA, la relación s/i 1:1 presentó el mayor PBM con un valor de 337 ± 23 $mL/gSV_{añadido}$. Barua et al. [24] reportaron un valor de 174 ± 6 $mL_{CH4}/gSV_{añadido}$ a una relación de 2 en el día 19.

E. Porcentaje de metano en biogás

El porcentaje de metano contenido en el biogás representa la calidad del biogás producido. En la Tabla 5 se muestra la composición promedio de CH_4 para cada uno de los tratamientos, así como el día en que se alcanzó la mayor composición de CH_4 y el valor correspondiente. La máxima composición de metano se obtuvo el día 20 para la CDA, a una relación s/i 1:1, con un valor de 73.37% v/v. En los tratamientos de DA del lirio acuático, la relación s/i 1:1, presentó un 68% v/v de CH_4 el día 24. En general, el contenido de CH_4 promedio presente en el biogás de todos los tratamientos es menor a 60% v/v, esto se debe a que, como se observa en la Fig. 5 a) y b), el periodo de estabilización fue de 13 días en el caso de las co-digestiones y de 16 días para el

Tabla 5. *Contenido promedio de metano presente en el biogás, para cada tratamiento.*

Tratamiento	Metano promedio (% v/v)	Mayor composición de metano promedio (% v/v)
Control negativo	12.98	Día 50 18.06
Codigestión s/i 1:1	57.76	Día 20 73.37
Codigestión s/i 2:1	55.98	Día 16 71.80
Digestión lirio s/i 1:1	57.78	Día 24 68
Digestión lirio s/i 2:1	55.25	Día 20 66.23
Digestión FORSU s/i 1:1	54.97	Día 24 72.87
Digestión FORSU s/i 2:1	52.65	Día 20 75
Control positivo	47.39	Día 24 71.03

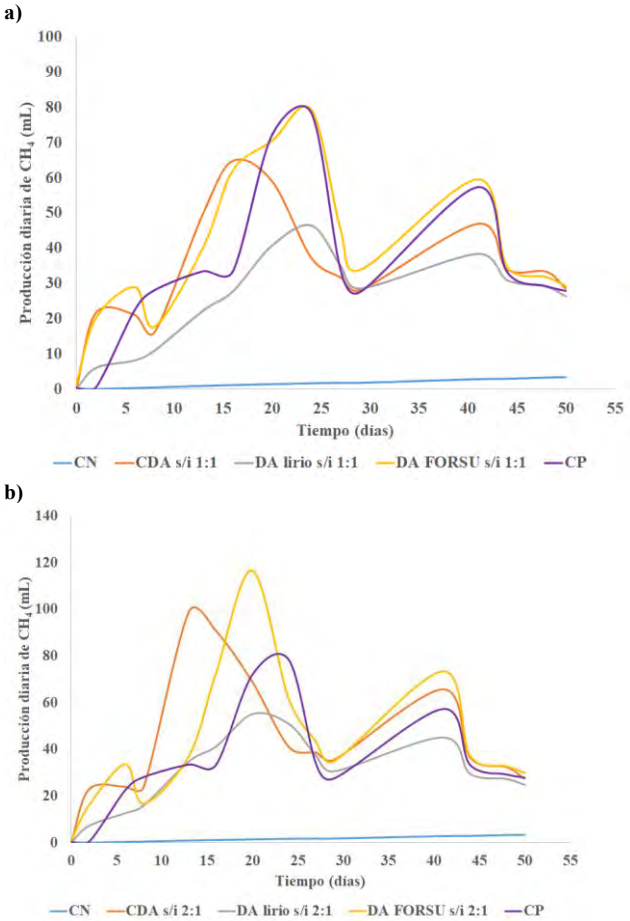


Fig. 3. *Producción diaria de metano de los tratamientos realizados a la relación s/i a) 1:1 y b) 2:1.*

resto de los tratamientos. Posterior a los periodos de tiempo antes mencionados, a excepción de la DA del lirio acuático s/i 2:1, el porcentaje de metano presente en biogás, fue superior a 60% v/v. También se puede observar que a medida que

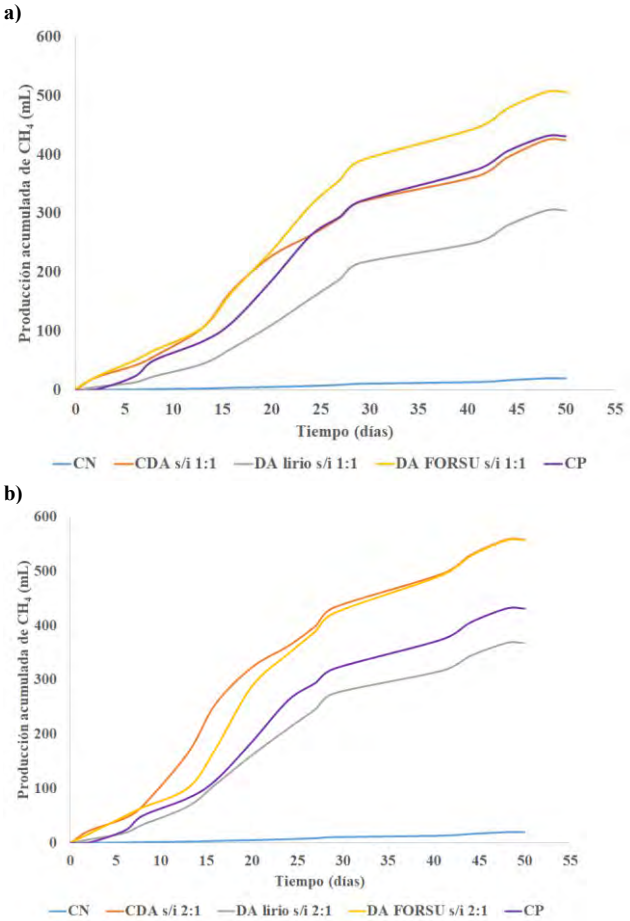


Fig. 4. *Producción acumulada de CH_4 debida al sustrato de los tratamientos realizados a una relación s/i a) 1:1 y b) 2:1.*

disminuye la producción de biogás, disminuye el contenido de metano presente en el mismo. Existe una diferencia de 277 mL, entre la producción acumulada de metano de la DA de la FORSU y la CDA, ambos a una relación s/i 1:1 y, una diferencia de 111 $mL_{biogás}/gSV_{añadido}$ entre los mismos tratamientos; sin embargo, el PBM de ambos tratamientos no difiere significativamente ($p<0.05$). Esto se debe al contenido de metano en el biogás generado por cada tratamiento, ya que mientras la DA de la FORSU s/i 1:1 tiene una composición promedio de CH_4 de 54.97%, la CDA s/i 1:1 presenta un contenido de CH_4 de 57.76%.

IV. Conclusiones

Se observó una menor generación de biogás en los tratamientos de digestión anaerobia de lirio acuático cuando se compararon con los tratamientos de co-digestión anaerobia. Esto se debe a que en el proceso de co-digestión anaerobia, la mezcla de sustratos equilibra los nutrientes y desarrolla una comunidad microbiana versátil. La calidad del biogás generado influyó en el cálculo del PBM; esto debido a que en la relación s/i 1:1, existe diferencia entre la producción de biogás de la DA de la FORSU (594 ± 44 $mL_{biogás}/gSV_{añadido}$) y la CDA (483 ± 38 $mL_{biogás}/gSV_{añadido}$); sin embargo, el PBM

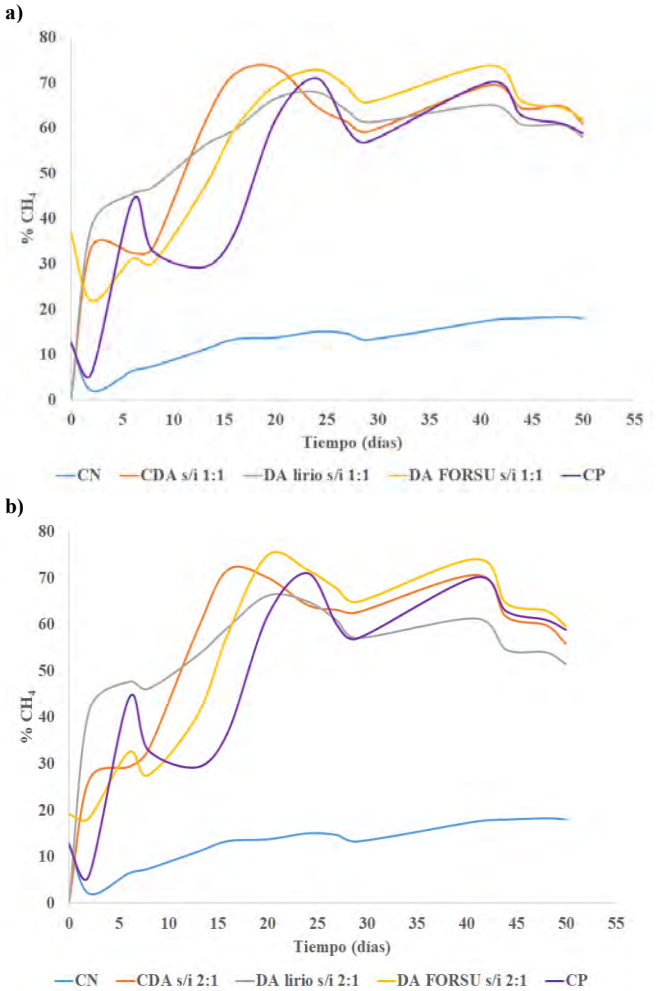


Fig. 3. *Porcentaje de metano presente en el biogás de los tratamientos realizados a una relación s/i a) 1:1 y b) 2:1.*

no difiere significativamente entre los mismos tratamientos (387 ± 30 $mL_{CH4}/gSV_{añadido}$ y 337 ± 23 $mL_{CH4}/gSV_{añadido}$, respectivamente).

La gestión sostenible del lirio acuático y fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos es posible mediante el proceso de co-digestión anaerobia. Los resultados experimentales mostraron que los sustratos utilizados en los procesos de DA y CDA, tienen un alto potencial como fuente de energía renovable.

Referencias

[1] IEA, *World Energy Balances 2018*. OECD, 2018.

[2] J. H. Patil, M. AntonyRaj, B. B. Shankar, M. K. Shetty, and B. P. P. Kumar, "Anaerobic Co-digestion of Water Hyacinth and Sheep Waste," *Energy Procedia*, vol. 52, pp. 572–578, 2014.

[3] A. N. Matheri, S. N. Ndiweni, M. Belaid, E. Muzenda, and R. Hubert, "Optimising biogas production from anaerobic co-digestion of chicken manure and organic fraction of municipal solid waste," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 80, pp. 756–764, Dec. 2017.

[4] R. Mudasar, F. Aziz, and M.-H. Kim, "Thermodynamic analysis of organic Rankine cycle used for flue gases from biogas combustion," *Energy Convers. Manag.*, vol. 153, pp. 627–640, Dec. 2017.

[5] H. Barzegaravval, S. E. Hosseini, M. A. Wahid, and A. Saat, "Effects of fuel composition on the economic performance of biogas-based power generation systems," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 128, pp. 1543–1554, Jan. 2018.

[6] D. P. Chynoweth, C. E. Turick, J. M. Owens, D. E. Jerger, and M. W. Peck, "Biochemical methane potential of biomass and waste feedstocks," *Biomass and Bioenergy*, vol. 5, no. 1, pp. 95–111, Jan. 1993.

[7] T. R. Téllez, E. López, G. Granado, E. Pérez, R. López, and J. Guzmán, "The Water Hyacinth, Eichhronia crassipes: an invasive plant in the Guadiana River Basin (Spain)," *Aquat. Invasions*, vol. 3, no. 1, pp. 42–53, Mar. 2008.

[8] P. E. Ndimele, C. A. Kumolu-Joh, and M. A. Anetekhai, "The Invasive Aquatic Macrophyte, Water Hyacinth {Eichhronia crassipes (Mart.) Solm-Laubach: Pontedericeae}: Problems and Prospects," *Res. J. Environ. Sci.*, vol. 5, no. 6, pp. 509–520, Jun. 2011.

[9] V. B. Barua and A. S. Kalamdhad, "Biogas production from water hyacinth in a novel anaerobic digester: A continuous study," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 127, pp. 82–89, Jul. 2019.

[10] N. Venter, B. W. Cowie, E. T. F. Witkowski, G. C. Snow, and M. J. Byrne, "The amphibious invader: Rooted water hyacinth's morphological and physiological strategy to survive stranding and drought events," *Aquat. Bot.*, vol. 143, pp. 41–48, Oct. 2017.

[11] S. J. M. Cervantes and R. T. Rojas, "Introducción del lirio acuático (Eichhornia crassipes) a México durante el porfiriato," *Quipu*, pp. 177–190, 2000.

[12] J. R. Wilson, N. Holst, and M. Rees, "Determinants and patterns of population growth in water hyacinth," *Aquat. Bot.*, vol. 81, no. 1, pp. 51–67, Jan. 2005.

[13] V. B. Barua and A. S. Kalamdhad, "Water Hyacinth to biogas: A review," *Poll Res*, vol. 35, no. 3, pp. 491–501, 2016.

[14] B. C. Wolverton and R. C. McDonald, "Nutritional composition of water hyacinths grow on domestic sewage," *Econ. Bot.*, vol. 32, no. 4, pp. 363–370, 1978.

[15] A. G. Lakshmin, R. K. Sundar, A. J. Pantulu, and G. Thyagarajan, "Composition of lipids in roots, leaves and flowers of Eichhronia Crassipes (Mart.) Solms," *Aquat. Bot.*, vol. 20, pp. 219–227, 1984.

[16] J. Chanathaworn, "Operating condition optimization of water hyacinth and earthworm bedding wastewater for biogas production," *Energy Procedia*, vol. 138, pp. 253–259, Oct. 2017.

[17] Comité Asesor Nacional sobre Especies Invasoras, *Estrategia nacional sobre especies invasoras en México. Prevención, control y erradicación.* México, 2010.

[18] E. Arriaga Ramos, Z. Rodríguez González, J. E. Sánchez Pólito, E. N. Ruiz Zacatzi, A. Flores Martínez, and I. Delit López, "IRS Inventario de Residuos Sólidos CDMX 2017," Ciudad de México, 2018.

[19] SEMARNAT, *NORMA Oficial Mexicana NOM-083-SEMARNAT-2003. Especificaciones de protección ambiental para la selección del sitio, diseño, costrucción, operación, monitoreo, clausura y obras complementarias de un sitio de disposición final de residuos sólidos urbanos.* Ciudad de México, 2004, p. 16.

[20] T. Forster-Carneiro, R. Isaac, M. Pérez, and C. Schvartz, *Biogas Production*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2012.

[21] E. Uçkun Kiran, K. Stamatelatou, G. Antonopoulou, and G. Lyberatos, "Production of biogas via anaerobic digestion," in *Handbook of Biofuels Production*, Elsevier, 2016, pp. 259–301.

[22] A. Serrano *et al.*, "Mesophilic anaerobic co-digestion of sewage sludge and orange peel waste," *Environ. Technol.*, vol. 35, no. 7, pp. 898–906, Apr. 2014.

[23] S. E. Hosseini, H. Barzegaravval, M. A. Wahid, A. Ganjehkaviri, and M. M. Sies, "Thermodynamic assessment of integrated biogas-based micro-power generation system," *Energy Convers. Manag.*, vol. 128, pp. 104–119, Nov. 2016.

[24] V. B. Barua, V. Rathore, and A. S. Kalamdhad, "Comparative evaluation of anaerobic co-digestion of water hyacinth and cooked food waste with and without pretreatment," *Bioresour. Technol. Reports*, vol. 4, pp. 202–208, Dec. 2018.

[25] G. Esposito, L. Frunzo, A. Giordano, F. Liotta, A. Panico, and F. Pirozzi, "Anaerobic co-digestion of organic wastes," *Rev. Environ. Sci. Bio/Technology*, vol. 11, no. 4, pp. 325–341, Dec. 2012.

[26] J. H. Patil, M. AntonyRaj, B. B. Shankar, M. K. Shetty, and B. P. P.

Kumar, "Anaerobic Co-digestion of Water Hyacinth and Sheep Waste," *Energy Procedia*, vol. 52, pp. 572–578, 2014.

[27] F. Tasnim, S. A. Iqbal, and A. R. Chowdhury, "Biogas production from anaerobic co-digestion of cow manure with kitchen waste and Water Hyacinth," *Renew. Energy*, vol. 109, pp. 434–439, Aug. 2017.

[28] P. Priya, S. O. Nikhitha, C. Anand, R. S. Dipin Nath, and B. Krishnakumar, "Biomethanation of water hyacinth biomass," *Bioresour. Technol.*, vol. 255, pp. 288–292, May 2018.

[29] SEMARNAT, "Norma Mexicana NMX-AA-15-1985. Protección al ambiente-Contaminación del suelo-Residuos sólidos municipales-Muestreo-Método de cuarteo." Ciudad de México, 1985.

[30] I. Angelidaki *et al.*, "Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays," *Water Sci. Technol.*, vol. 59, no. 5, pp. 927–934, Mar. 2009.

[31] C. Holliger *et al.*, "Towards a standardization of biomethane potential tests," *Water Sci. Technol.*, vol. 74, no. 11, pp. 2515–2522, Dec. 2016.

[32] Y.-S. Chuang *et al.*, "Biohydrogen and biomethane from water hyacinth (Eichhornia crassipes) fermentation: Effects of substrate concentration and incubation temperature," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 21, pp. 14195–14203, Oct. 2011.

[33] T. L. Hansen *et al.*, "Method for determination of methane potentials of solid organic waste," *Waste Manag.*, vol. 24, no. 4, pp. 393–400, Jan. 2004.

[34] V. B. Barua and A. S. Kalamdhad, "Anaerobic biodegradability test of water hyacinth after microbial pretreatment to optimise the ideal F/M ratio," *Fuel*, vol. 217, pp. 91–97, Apr. 2018.

[35] M. de la L. Sadzawka R., Angélica; Carrasco R., María Adriana; Grez Z., Renato; Mora G., *Métodos de análisis de compost*. Santiago de Chile: Instituto de Investigaciones Agropecuarias, Serie Actas N° 30, 2005.

[36] H. Egli, "Kjeldalh Guide." BÜCHI Labortechnik AG, CH-9230 Flawil, Switzerland, p. 58, 2008.

[37] TAPPI, "Acid-insoluble lignin in wood and pulp (Reaffirmation of T 222 om-02)." TAPPI Press, Atlanta, GA, USA, p. 14, 2006.

Minimization of leaching water in basic catalyst for biodiesel production

M.A. Pérez-Méndez [1] R. Maya-Yescas [1,*]
[1] Facultad de Ingeniería Química
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Morelia, Michoacán de Ocampo, México
(*) Corresponding author: rmayay@umich.mx

S.I. Morales-García [1,2], G. Jiménez-García [2]
[2] Departamento de Ingenierías Biomédica y Ambiental
Instituto Tecnológico Superior de Pátzcuaro
Pátzcuaro, Michoacán de Ocampo, México

***Abstract*— Biodiesel is a liquid fuel that can be produced from vegetable oils or animal fats, which are reacted with an alcohol, thus altering chemically to form esters of the fatty acids.**

In this work, transesterification by basic homogeneous catalysis was studied to obtain biodiesel, in order to determine the appropriate methodology for its production, maximizing the yield and minimizing the use of washing water.

Keywords—componentes; formato; estilo; hasta 5 palabras claves.

I. INTRODUCTION

Biodiesel is obtained by trans-esterification of triglycerides by reaction with low alcohols, either methanol or ethanol. There are five main reaction routes, using acid and basic catalysis, either homogeneous or heterogeneous, and via enzymatic catalysis [1]. One of the easiest routes is trans-esterification of triglycerides coming from eatable oils with methanol, using sodium hydroxide as "basic catalyst", as it is commonly said [2]. Although this reaction route has been widely used, reaction mechanism is not properly understood; this route is better described as two simultaneous homogeneous reactions.

The first step of biodiesel production is the formation of sodium methoxide and water as by-product (Figure 1), followed by the transesterification of triglycerides with the sodium methoxide obtained in the first reaction (Figure 2).

Usually, a solution of sodium methoxide in excess of methanol is prepared, and later this solution is mixed with the triglyceride to perform the trans-esterification. The objective of this work is, based in a Design of Experiments, is to minimize the use of sodium hydroxide in order to decrease the amount of leaching water used to wash the biodiesel produced.

II. EXPERIMENTAL METHODOLOGY

A Design of Experiments was developed Factorial 23 with central point replics [3], using as factors: temperature, (methanol/triglyceride) ratio, (sodium hydroxide/triglyceride) ratio and in situ, shown in table 1 and 2.

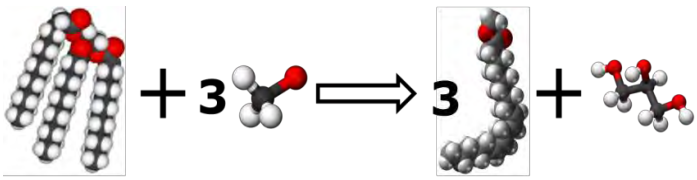
Experiments were performed in random order; response variables were yield to biodiesel and volume of leaching water needed to neutralize the biodiesel produced.

With the number and established conditions of the experiments, laboratory work was started, elaborating biodiesel at the micro scale of laboratory using clean model oil.

Later, an analysis was made with the data obtained during the experimental work in the laboratory, which allowed to observe the difference of the wash water consumption and biodiesel yield among all the runs performed, in response to the variation in the reagent concentrations used in each experiment.

$$CH_3OH + Na^+OH^- \longrightarrow CH_3O^-Na^+ + H_2O$$

Figure 1: *Generation of the reactant methoxide.*



Triglyceride + 3 methoxide ⟶ 3 methyl-esters (biodiesel) + glycerol

Figure 2: *Trans-esterification reactions during production of biodiesel.*

Table 1: Design Interest Factors and their Levels

Factors	Temperature	Molar Ratio: Methanol/TG	Molar Ratio: NaOH/Methanol	*In Situ*
Low (-)	43°C	1	0.01	10% v
High (+)	45°C	5	0.06	30% v

Table 2: Design of Factorial Experiments

Oder	Running Order	Temperature	Methanol/TG	NaOH/ Methanol	*In Situ*
8	**1**	+	+	+	-
4	**2**	+	+	-	-
7	**3**	-	+	+	-
2	**4**	+	-	-	-
15	**5**	-	+	+	+
16	**6**	+	+	+	+
13	**7**	-	-	+	+
10	**8**	+	-	-	+
5	**9**	-	-	+	-
12	**10**	+	+	-	+
3	**11**	-	+	-	-
11	**12**	-	+	-	+
6	**13**	+	-	+	-
14	**14**	+	-	+	+
9	**15**	-	-	-	+
1	**16**	-	-	-	-

III. RESULTS AND DISCUSSION

The Biodiesel/Glycerol ratio (*Figure 5*) was in agreement with values suggested in literature (1:6); therefore, in this range of operating conditions good biodiesel production is achieved. Following the present design of experiments, the highest yield was obtained in experiment 13, which is the point at which the factors are in their minimum values.

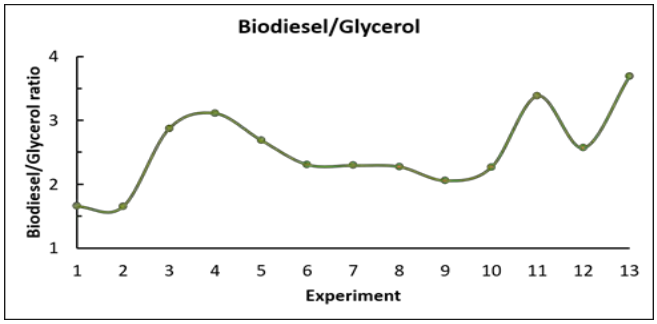


***Figure 3**: Transesterification Products*

The amount of methanol and sodium hydroxide suggested in literature was detected to be very high, therefore the design of experiments was carried out taking as main target response the amount obtained from biodiesel and the one used as washing water.

The volume of washing water used to neutralize the pH was different in each experiment (*figure 6*) and it was found that there is a region of minimum use of water. Therefore, following good preparation practices it is possible to obtain satisfactory yield to biodiesel simultaneously with minimum use of water, as it can be noticed in experiments 11 and 12.

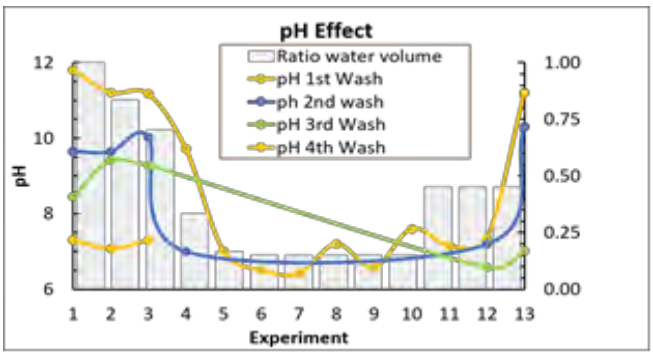


***Figure 4**: Effects of wash water on the pH*

The yield to biodiesel, at 45° C, is a nonlinear function of the initial amount of sodium hydroxide (Figure 7); therefore, it is not easy to reach, a priori, the best operating region.

It is important to notice that for values after 0.0013 mol of NaOH, yield to biodiesel increases dramatically. However, water for biodiesel leaching increases too, which causes negative environmental impact.

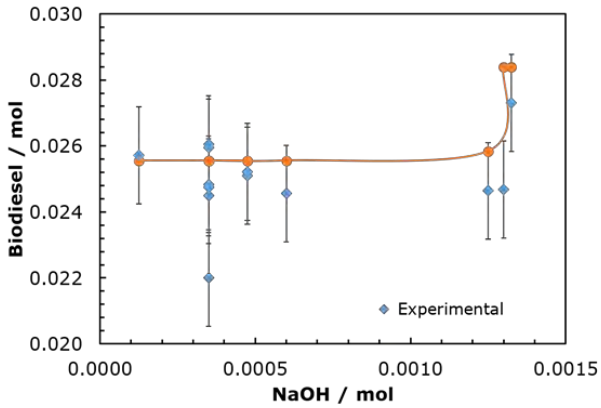


***Figure 5:** Yield to biodiesel as function of initial amount of sodium hydroxide*

The amount of leaching water follows a complicated pattern (Figure 8), exhibiting multiplicity in the region [0.0001, 0.0007] of initial mol of NaOH. This behaviour hides the small optimal region in which there is acceptable yield to biodiesel as well as small amount of leaching water.

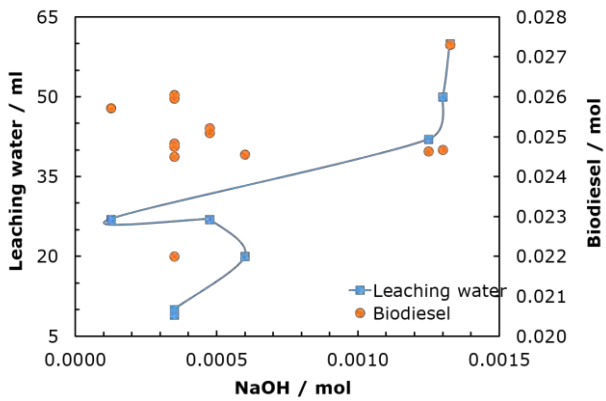


***Figure 6:** Yield to biodiesel and amount of leaching water as function of initial amount of sodium hydroxide*

IV. CONCLUSIONS

There is an optimum (sodium hydroxide/triglyceride) ratio that provokes the reaction to reach satisfactory conversion (>90%) and, simultaneously minimizes the volume of leaching water used. It is not easy to identify this minimum because of the nonlinear behaviour of the conversion close to this optimum.

V. ACKNOWLEDGEMENTS

Authors greatly appreciate the financial support from Project 20.20 (CIC-UMSNH). We thank very much the schoolarships for our students provided by CONACYT, and SNI for GJG and RMY; also family support to SIMG is deeply acknowledged.

VI. REFERENCES

[1]. M Balat, *Energ. Convers. Manage*, 1479-1492 (**2010**).

[2]. M Lam, K Lee, A Mohamed, *Biotechnology Advances*, 500-518 (**2010**).

[3]. BA Ogunnaike, Random Phenomena: Fundamentals of Probability and Statistics for Engineers, CRC Press, New York (**2009**).

Design of aerogenerator prototype by microgeneration: didactic prototype

*Karen G. Coronado-Cortés, Valeria Osuna-Valenzuela, Néstor D. Galán-Hernánez, Eber E. Orozco-Guillén, Nildia Y. Mejias-Brizuela**

P.E. Ingeniería en Energía
Universidad Politécnica de Sinaloa
Mazatlán, México
*nmejias@upsin.edu.mx

***Abstract*— The importance to know the main characteristics about a design of wind turbines, define some parameters that it has to be in consideration in order to the construction of an aero generator. At this document, they were analyzed some characteristics in order to the design of a didactic micro windmill, which students of the academic program of Energy Engineering can analyze and have a better knowledge about the operation of microgenerators.**

Keywords—wind turbine; blades; airfoil; lift coefficient; drag coefficient.

I. INTRODUCTION

The importance of technological development in terms of renewable energy is undeniable. More and more, the requirements for electric power are increasing and traditional forms of obtaining energy are converted over time into unsustainable resources. More and more countries are betting on the vision of a more sustainable generation of energy, and this is possible due to the development of knowledge and programs that promote the importance of an increasingly advanced technological development.

Given the negative impact that is nowadays on the excessive use of energy in the world, new alternatives are created, of which the human being is able to generate electricity. An example of this is the wind resource, being "the most sold renewable energy in the international area by installed power (MW)" [1], thus becoming a determining factor for the reduction of greenhouse gas emissions, produced mainly by the burning of fossil fuel.

However, for the viable realization of a wind farm it is considered that it must take into account the use, location and total costs of the park. For this, it is important to establish the necessary requirements for each of these parts, since the evaluation of the wind resource is relevant within the use, taking into account the wind speeds and direction, in this way it is possible to locate the resource precisely and get a better use of this [1].

In addition, it is necessary to consider the avian migrations that occur within the area where the construction of the wind farm is planned; the distance between the construction of these parks and the urban centers, since distances of less than 1 kilometer contribute to noise pollution and can generate interference signals that can be harmful [1].

The costs that are taken into consideration (to mention a few) are [1]:

- Investment costs
- Installation costs
- Operation and maintenance costs
- Development and planning costs
- Production costs and energy losses.

Mexico is one of the countries with an excellent wind resource, and according with PRODESEN 2019-2033, between 2017 and 2018 was an increase in maximum demand around 4.3 % obtaining in 2018 a value of 45,167 MWh/d [2].

The main objective is the implementation of an airfoil in the design of a didactic micro-windmill, with which students of the academic program of Energy Engineering can analyze and better understand the operation of micro generators, taking into account the importance of not only of the airfoil, but of the design, can be implemented according to the characteristics of the wind resource that is available in each region and the development of the knowledge that is had about these electric generation systems.

For the development of this project, it is necessary to take with the lift and drag coefficients, it was decided to choose the National Advisory Committee for Aeronautics profile NACA 4412, for the design of the micro wind turbine, because the required starting speeds are with low wind speeds, as well as the international CEI IEC 61400-2 (2006) [3].

II. DEVELOPMENT

A. Characteristics of the design of the blades

Some characteristics that are taken into account to the development of design of a micro wind turbine, are shown in Fig. 1, and the main it is the airfoil.

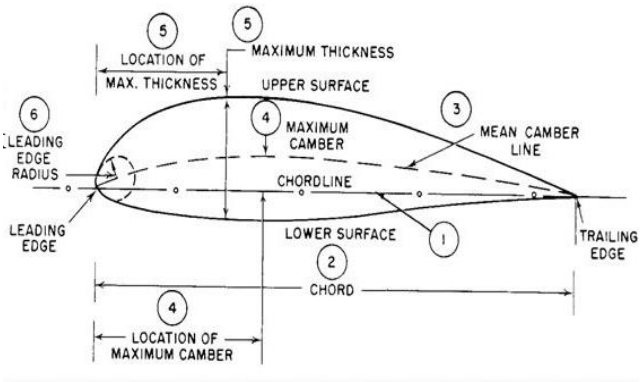


Fig.1. Parts of the airfoil

On the same way, it is important to take in consideration the drag force (F_D) and lift force (F_L), since if an object has an asymmetric shape and orientation, the forces and momentum exerted by the fluid have components in the three coordinates [4].

For this, the axis of the uniform current is taken as one of the co-ordinate axes and it is said that the force (F_D) on the body in the direction of this axis is the drag force, as show Fig. 2, while the flow force that appears in that direction is denominated lift force (F_L). [4].

Now, how can it deduce the action of the wind on the aerodynamic surface of the blades? To determine that wind trajectory that effects on the surface and it gives rice to movement of the blades is necessary to know F_D and F_L.

Equation 1 shows how to determine F_D, the drag force.

$$F_D = \frac{1}{2} r A V_r^2 C_D$$

While equation 2 allows to determine F_L, respectively.

$$F_L = \frac{1}{2} \rho A V_r^2 C_L$$

Both equations include the same parameters: density of the wind (ρ), swept area (A) and relative speed (V_r) and differ in the coefficients drag coefficient (C_D), and lift coefficient (C_L), respectively.

The above tells us, the blade is subjected to the incoming wind speed (v_W) and to the wind speed caused by the rotation of the rotor (v_g), representing the drag and lift coefficients respectively, which are determined experimentally.

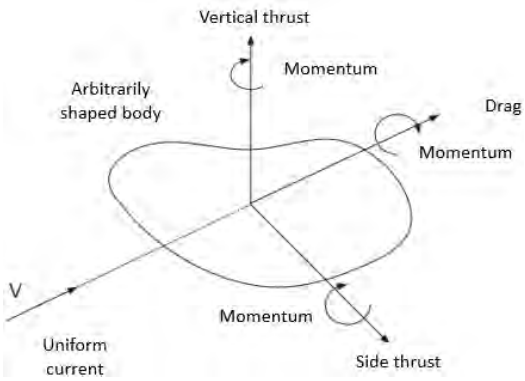


Fig. 2. Drag force and lift force.

The composition of these speeds give rise to relative speed that it influences to blades and is determined from equation 3 that relates wind speed (v_W), el axial induction factor (a), angular frequency (ω_t), radial length of element (r) and rotational speed factor (a)

$$v_r = \sqrt{v_w^2 (1-a)^2 + (\omega_t r)^2 (1+a')^2}$$

Those speeds origin drag force on the same direction to v_r and lift force perpendicular to F_D. The summation of this forces results in the resulting force is explaining in Fig. 3 [5].

B. Constrution of the blades

As mentioned at the beginning, the design of the micro wind turbine was thought according with the National Advisory Committee for Aeronautics Profile NACA 4412.

The Fig. 4, shows the graph comparison of NACA 4412 and NACA 2408 follow the relation between the coefficients of lift and attack angle.

As it can see NACA 4412 represent a bigger coefficient of lift, it means with slow wind speeds, it can obtain slow boot speed, one of the main characteristics that are needed to design this type of wind turbines. For that reason, this profile is studied by different authors [6].

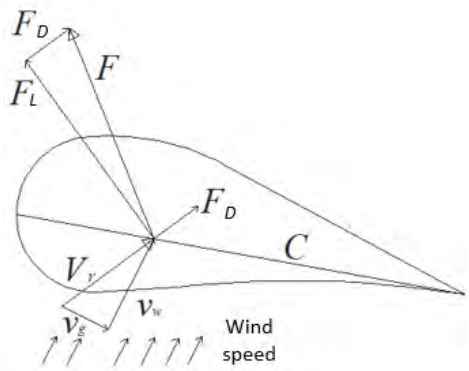


Fig. 3. Speeds and forces acting on the blade

To PRODEP for the support granted for the realization of this project.

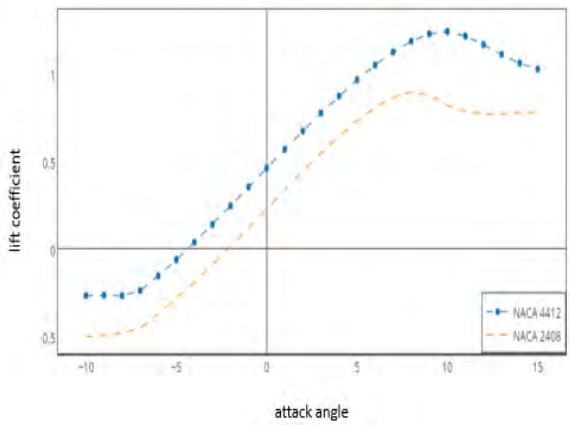


Fig. 4. Characteristic of different airfoils

The data use to the creation of the blades in Solid works are specify on the Table 1.

Table 1
Data for the creation of blades

Angle	Chord	Downtown Point	Diameter	Frame
31.452	15.773	5.257819	10.51564	1
20.947	17.232	5.7441543	11.48831	2
14.805	14.85	4.9499149	9.89983	3
11.127	12.443	4.1476852	8.29537	4
8.754	10.512	3.5041371	7.008274	5
7.122	9.009	3.0029195	6.005839	6
5.94	7.828	2.6094622	5.218924	7
5.05	6.887	2.2956609	4.591322	8
4.359	6.124	2.0412338	4.082468	9
3.808	5.495	1.8317999	3.6636	10

III. RESULTS

According with the characteristics of the macro parameters described, it was obtained blade's 3D design showed in Fig 5.

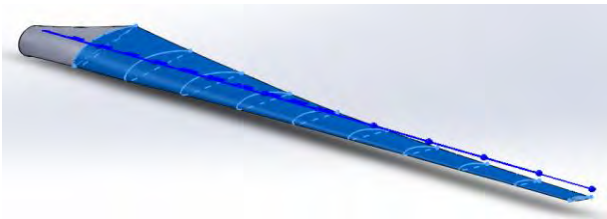


Fig. 5. Blade's 3D design.

However, it was necessary some setting to obtain micro generation (between 1 – 5 Kw) [7] and it was coupled an arm to make the setting with intern parts of the micro generator.

On the other hand, the attack angle (α) was considered due to its importance was relevant because it is created in relation with wind relative speed (V_r) and the blade's chord. On the same way, the pitch angle (β) was obtained between the blade's chord (C) and wind speed cause turn rotor (v_g). Look Fig. 6.

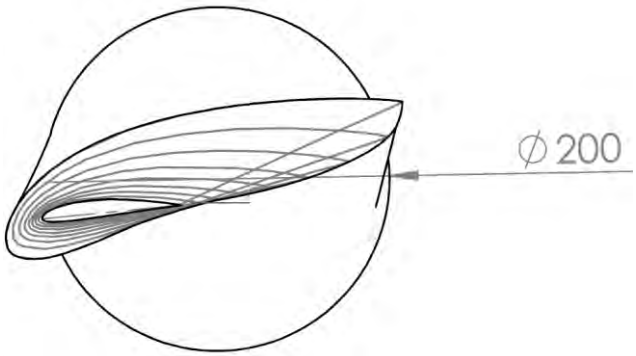


Fig. 6. Chord's attack angle

Thus, φ is the angular relation between relative speed and turn rotor speed, it means:

$$\varphi = \alpha + \beta$$

After the setting of the figure, this was printed on 3D in prder tp for we check the scale, dimensions of that and if it had to be necessary modify some datails. The results are on Fig 7.

To design the other parts, it was followed the dimensions of the blades, according with the setting done before. Some other they only needed to scale (Fig. 8 and Fig. 9).

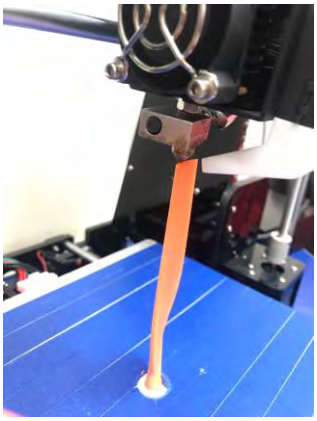


Fig. 7. Blade printed on 3D.

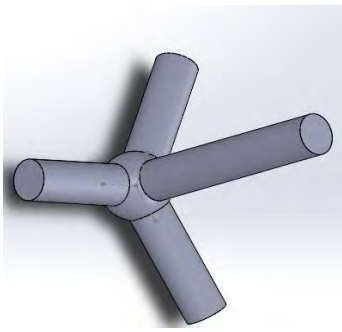


Fig. 8. Shaft (couple with the blades and transmission system, most of this piece is inside of bushing).

Fig. 9. Hub

IV. CONCLUSIONS

In order to design micro generators or every type of aerogenerators is important to know, first of all, the parameters related with airfoil, because according with these characteristics it can be able to produce a good design and also a good operation of the wind turbine.

The software SolidWorks was a very good tool and it gave a visualization and for that, it can observe the settings, measures, scales and final finishes.

The importance to develop this type of prototypes and the final objective of this, it lies in the knowledge that it can be obtained on different practices about analysis of wind speeds, revolution, behaviors and simulations into the lab in order to students of academic program can describe and know, in a simple way, some parameter and settings that they are necessary on a microaerogenerator and can extrapolate the dimensions and impacts in a macro generation.

REFERENCIAS

[1] Secretaría de Gobernación. Comisión para el Diálogo con los pueblos indígenas. "*La energía eólica en México. Una perspectiva social sobre el valor de la tierra".Online. Disponible en:* https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/31621/eolico.pdf

[2] Secretaría de Energía SENER. "Programa del Sistema Electrico Nacional PROSEDEM 2018-2032". 31 – Mayo – 2019.

[3] P. Costa Rocha, D. Albiero, M. P. Gómez, J. Lemos."Aerodynamic performance of NACA four – digit profile in small – scall wind turbines for small farms".

[4] *Anónimo. "Capítulo 11. Fuerzas hidrodinámicas:arrastre y sustentación". Universidad Autónoma de México. Mécánica de Fluidos. Online. Disponible en:* http://www.iim.unam.mx/zenit/fluidos2/apuntes/capitulo_11.pdf

[5] N. Galán. "APUNTES DE SUPERFICIE DE SUSTENTACIÓN AERODINÁMICA". Universidad Politécnica de Sinaloa Unidad Académica de Ingeniería en Energía Seminario de Ingeniería en Energía Eólica.

[6] W. Gómez, W. Aperador y E. Delgado, "Desarrollo de rotores para turbina eólica de 200 vatios mediante la implementación de tecnología local," Ing. Univ. Bogotá, ISSN 0123-2126, pp. 303-30018, 2011.

[7] M. R.Tituaña, ""MODELAMIENTO DE UN MICRO AEROGENERADOR EN SISTEMAS DE GENERACIÓN DISTRIBUIDA PARA EL SECTOR RESIDENCIAL". Universidad Politécnica Selesiana Quito, Marzo 2015. Online. Disponible en: https://dspace.ups.edu.ec/bitstream/123456789/8166/6/UPS-T01050.pdf

Producción limpia de biodiesel mediante catálisis básica homogénea a partir de aceite de cocina de desecho

Mario Alberto Pérez-Méndez, Rafael Huirache-Acuña, Rafael Maya-Yescas*
Facultad de Ingeniería Química
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Morelia, Michoacán
rmayay@umich.mx

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

***Resumen*—.** Biodiesel es la forma de definir a los ésteres de alquilo de ácidos grasos de cadena larga, derivados de fuentes renovables como los aceites vegetales o las grasas animales, obtenido al esterificar o transesterificar aceites o grasas con algún alcohol de bajo peso molecular, usualmente metanol o etanol. Dentro de las fuentes principales de aceite se encuentran soya, moringa, girasol, palma, ricino, camelina, sésamo, y otros.

Además, el utilizar una fuente vegetal de desecho es un área de oportunidad para el proceso ya que si se lleva a cabo satisfactoriamente la producción de biodiesel se reducirá el costo de la materia prima y el impacto ambiental de la misma, sin embargo, se debe considerar el contenido de ácidos grasos libres ya que una alta concentración puede llevar a la saponificación y disminuir el rendimiento a ésteres.

En este trabajo la transesterificación de triglicéridos para producir metil-ésteres en fase homogénea y utilizando hidróxido de sodio como catalizador, se describe mediante dos conjuntos de reacciones simultáneas: la producción de un alcóxido a partir de metanol e hidróxido de sodio, y el ataque complejo de este alcóxido hacia los enlaces carboxílicos del triglicérido para producir los metil-ésteres y regenerar una molécula de hidróxido de sodio en cada paso de reacción.

Se llevó a cabo un diseño de experimentos de tipo factorial 2^{4-1} para crear un aceite modelo y poder realizar una transesterificación controlada lo que permite establecer una región de operación adecuada para obtener el mayor rendimiento con la menor inversión de catalizador, teniendo como respuestas el pH, la relación biodiesel/glicerol y la relación biodiesel/agua de lavado.

***Keywords*—** *Aceite modelo, biodiesel, agua de lavado, transesterificación de triglicéridos.*

I. Introducción

En los últimos años, debido al crecimiento en la demanda energética, se ha buscado disminuir el impacto ambiental negativo producido por la quema de combustibles fósiles utilizando combustibles alternos, uno de ellos es el biodiesel.

Por otro lado, el aumento de desechos líquidos, predominantemente aceites y grasas residuales de cocina, ha creado la necesidad de aprovechar este "recurso"; una posibilidad de uso, minimizando a la vez el impacto de los residuos, es convertir aceites y grasas en biodiesel, de manera amigable con el ambiente. Se le considera un remplazo "verde" para el diesel fósil, porque es renovable y reduce las emisiones a la atmósfera. Por ejemplo, en 2013 la EPD (Environmental Protection Department) registró 16,199 toneladas de aceite de cocina utilizado exportado a Hong Kong, por lo que este aceite es un recurso potencial para producción de biodiesel [6].

La necesidad de disponer de combustibles alternos que puedan ayudar a mitigar los problemas ambientales causados por uso y abuso de combustibles fósiles es imperativo, ya que cerca del 98% de las emisiones de carbón a la atmósfera provienen de la quema de combustibles fósiles [2]. El incremento en el uso del diésel derivado del petróleo intensifica la contaminación atmosférica, y consecuentemente el problema del calentamiento global causado por el CO_2, el N_2O en calderas para generación de electricidad, y las partículas sólidas PM_{10} y menores; por otro lado, el biodiesel que proviene de compuestos verdes se considera no tóxico y amigable con el ambiente [2].

Antecedentes

Las primeras pruebas técnicas con biodiesel se llevaron a cabo en 1982 en Austria y Alemania, pero solo hasta el año de 1985 en Silberberg (Austria), se construyó la primera planta piloto productora de RME (Rapeseed Methyl Ester -metil éster preparado con aceite de semilla de colza). Desde hace una década países como Alemania, Austria, Canadá, Estados Unidos, Francia, Italia, Malasia y Suecia son pioneros en la producción, ensayo y uso de biodiesel en automóviles [3].

El biodiesel es un combustible oxigenado que puede aumentar la eficiencia en la combustión, y a la par reducir la cantidad de

hidrocarburos sin reaccionar (HCs), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), dióxidos de azufre (SO_2), óxidos de nitrógeno (NOx) y la emisión de aromáticos policíclicos. Sin embargo, debido a la potencia al freno, el consumo de combustible tiende a aumentar ligeramente [4].

Algunos estudios han mostrado que el uso de biodiesel puede disminuir los niveles de emisión de CO arriba del 51% y así mismo del CO_2 en un intervalo de ±7 % dependiendo de la calidad y procedencia del biodiesel a utilizar [5].

La fuente elegida para la producción de biodiesel debe estar ampliamente disponible o ser fácil de cultivar, y su composición debe incluir, relativamente, alto porcentaje de ácidos grasos monoinsaturados (C16:1, C18:1), baja proporción de ácidos poliinsaturados (C18:2, C18:3) y contenido adecuado de ácidos grasos saturados (C16:0, C18:0) (Adepoju, 2013). Algunas de las propuestas que se han hecho para optimizar la producción de biodiesel es incluir pretratamiento de los aceites, para favorecer la hidrólisis enzimática, bioremediación de soya contaminada, y reacciones de esterificación de ácidos grasos libres [1].

El proceso de obtención de biodiesel no es un proceso complicado; sin embargo, el impacto ambiental desfavorable se provoca por las aguas residuales generadas en la penúltima etapa del proceso, donde el biodiesel se lava para eliminar reactivos no convertidos. Por tanto, se hace necesario proponer una metodología para el proceso de obtención de biodiesel que reduzca la cantidad de agua utilizada en el lavado de biodiesel, sin comprometer el rendimiento del proceso.

Abreviaturas y Acrónimos

TG Triglicérido

DG Diglicérido

MG Monoglicérido

G Glicerol

TG* Complejo de transición formado entre el triglicérido el ion metóxido y un mol de agua.

DG* Complejo de transición formado entre el diglicérido el ion metóxido y un mol de agua.

MG* Complejo de transición formado entre el monoglicérido el ion metóxido y un mol de agua.

AGL Ácidos Grasos Libres

WCO Waste Cooking Oil

FAME Fatty Acid Methyl Ester

RME Rapeseed Methyl Ester

El reto del aceite de desecho

Se ha encontrado que el uso de aceites vegetales en motores diésel convencionales lleva a problemas relacionados con condiciones de clima, depósitos de carbón, obstrucción de líneas de combustible, pistones sucios y anillos pegados. Los aceites vegetales tienen puntos más altos de vertido y nube comparados con el diésel (Soriano y col., 2005), por lo que no es recomendable utilizarlos en invierno. Sin embargo, el número cetónico de los aceites vegetales es muy alto reduciendo el tiempo de retraso. Adicionalmente, tienen un alto índice de yodo que incrementa la oxidación por lo que no es recomendable el almacenaje por un largo periodo de tiempo [7].

El aceite de cocina de desecho (WCO, por sus siglas en inglés) no es adecuado para el consumo humano, pero es una materia prima para la producción de biodiésel. Su uso reduce significativamente el costo de la producción de biodiésel. Sin embargo, la calidad del WCO puede causar preocupación debido a que sus propiedades físicas y químicas dependen de la composición del aceite de cocina virgen, además el aceite de desecho puede contener gran cantidad de impurezas no deseadas, como el agua, los ácidos grasos libres (AGL) [8].

Adicionalmente, el aceite de cocina usado puede provocar problemas cuando se desecha directamente en la tarja de la cocina, ya que rápidamente comenzarán a obstruirse las tuberías cuando el aceite se solidifique. Las propiedades del aceite que ha sido freído, después de entrar por las tuberías provocarán corrosión de metales y concreto, además cabe mencionar que se dañan las instalaciones de plantas de tratamiento de aguas residuales y dificultan la operación de las mismas, ya que aumenta la cantidad de grasas y aceites presentes en el agua a tratar.

Los aceites de cocina de desecho obtenidos de restaurantes y compañías alimenticias exhiben amplia variedad de calidades. Durante el proceso de freído, el aceite es expuesto a altas temperaturas en presencia de aire y humedad. Bajo estas condiciones, habrá importantes cambios en su composición debido a reacciones hidrolíticas, térmicas y oxidativas. Los cambios en las principales grasas presentes son conocidos; sin embargo, no es fácil determinar la relación de aceite degradado respecto al virgen debido a que hay un gran número de variables involucradas en el proceso de freído. Algunas de ellas están relacionadas al proceso mismo, como la temperatura, duración de quemado, patrón de calentamiento (continuo o intermitente), si se encuentra en movimiento, entre otras. Además, factores externos como el tipo de aceite a utilizar, grado de insaturación, qué tipo de alimentos serán sujetos al freído, la composición de lípidos que contenga el alimento a freírse, ingredientes adicionales como los condimentos [9].

Los nuevos productos formados durante el freído del aceite son polímeros carbonosos, dímeros, triglicéridos oxidados en sus derivados, como los diglicéridos, y ácidos grasos libres que se pueden cuantificar fácilmente mediante el uso de un cromatógrafo de adsorción (Ruiz-Méndez y col., 2008). Sin embargo, este método es costoso y tardado. En otro estudio Marmesat y col. (2007) sugieren un método analítico para determinar la polaridad de los compuestos involucrados. Comenzando con algunos miligramos de muestra disueltos en una solución de hexano con metil-oleato como estándar interno, la fracción no polar se compara con una muestra no alterada de aceite y el estándar interno, es obtenido por la

extracción de una fase sólida. Entonces, la fracción no polar es cuantificada analizándola en 15 minutos en un cromatógrafo (HPSEC) y la fracción polar es determinada por diferencia de peso [10].

Se deben medir el contenido de ácidos grasos libres (AGL), agua, viscosidad y valor ácido para determinar la viabilidad del aceite para llevarse a cabo la transesterificación con los mejores resultados posibles.

Del costo total de producción de biodiésel, se considera que entre 60% y 80% se debe a la materia prima utilizada; es por esto que es de vital importancia la correcta selección de la misma. Además, el rendimiento de la reacción y las propiedades de los productos serán un poco diferentes de acuerdo al tipo de aceite seleccionado. Para el caso del aceite de soya virgen algunos autores han reportado que el costo del aceite corresponde al 88% del costo total estimado de producción [11] [12].

Tradicionalmente se han empleado alcóxidos en el proceso general de producción de biodiésel. Los alcóxidos se producen al hacer reaccionar el hidróxido metálico (NaOH o KOH) con el alcohol previo a su mezclado con el triglicérido. A esta etapa algunos autores la denominan como "activación del catalizador". A pesar de que estos catalizadores son económicos y presentan elevados porcentajes de conversión, su uso conlleva a problemas de purificación del producto (biodiésel) y complejos procesos de purificación de las aguas residuales producidas.

Los catalizadores básicos son los más comunes, esto debido a que son procesos más rápidos y las condiciones de reacción son moderadas (Reid, 1911; Freedman y col., 1984) [13] además la conversión es alta y el número de pasos intermedios es limitado. De cualquier modo, los catalizadores alcalinos son altamente higroscópicos y absorben agua del aire durante su almacenaje, además forman una cierta cantidad de agua mientras son disueltos en el alcohol reactante, esto aunado a el uso de aceites vegetales en la transesterificación produce jabón por la neutralización de los ácidos grasos libres presentes en el aceite vegetal y la posible saponificación del triglicérido, ambas reacciones son indeseables ya que disminuye la eficiencia de la producción de biodiésel y complica los pasos de separación, purificación y lavado [14].

Dentro de estos catalizadores básicos el más utilizado es el hidróxido de sodio esto con base en el rendimiento obtenido, mismo que se muestran en la Tabla 2.6. Esto debido al bajo costo y que la reacción se lleva a cabo a condiciones moderadas además del alto rendimiento alcanzado. Sin embargo, los catalizadores homogéneos propuestos son altamente higroscópicos y absorben agua del aire durante su almacenaje. Además, forman agua cuando se disuelven en el alcohol reactante para producir el metóxido de sodio, es por eso que debe ser manejado con cuidado [14].

Entre los alcoholes utilizados para la transesterificación se incluyen el metanol, etanol, propanol, butanol y el alcohol amílico. El metanol es especialmente usado por su bajo costo y sus ventajas adquiridas por sus propiedades físicas y químicas. Se ha reportado que el metanol puede reaccionar rápidamente con los triglicéridos y el catalizador. Sin embargo, debido a su bajo punto de ebullición, existe un alto riesgo de explosión asociado con los vapores del metanol que son incoloros e inodoros. Tanto el metanol como el metóxido son materiales extremamente peligrosos y deben ser manipulados con todo cuidado [15].

II. Metodología experimental

Existen diversos tipos de aceites de cocina de desecho, en la literatura se sugiere una misma técnica aplicada para cualquier tipo de aceite con los factores ya conocidos como la relación triglicérido/metanol, triglicérido/NaOH, etc. Sin embargo, y como se ha discutido en el presente, la generación de biodiésel por catálisis homogénea básica depende de la composición del aceite.

Es por eso que primero se tendrá que trabajar un sistema controlado para la producción de biodiésel a partir de aceite de cocina de desecho, para lo cual se plantea un diseño de experimentos factorial donde se verán involucrados factores como tiempo de quemado, cantidad de sal, azúcar y agua presentes en la materia prima a transesterificar de modo que quedará un diseño 2^{4-1}con 5 réplicas en el punto central para evitar el error.

A estos aceites modelos se les aplicarán las condiciones de operación adecuadas encontradas para un aceite virgen que reducen la cantidad de agua de lavado a fin de comprobar el nivel de reproducibilidad de la reacción con un aceite de desecho prototipo.

Corrida	Sal(g)	Azúcar(g)	Agua(%v/v)	$T_{Quemado}$(min)
1	0.5	0.5	5	10
2	0.1	0.5	5	30
3	0.3	0.3	10	20
4	0.3	0.3	10	20
5	0.3	0.3	10	20
6	0.1	0.1	5	10
7	0.3	0.3	10	20
8	0.3	0.3	10	20
9	0.5	0.1	15	10
10	0.5	0.1	5	30
11	0.1	0.1	15	30
12	0.1	0.5	15	10
13	0.5	0.5	15	30

Tabla 1. Corridas experimentales

III. Discusión de resultados

En la figura 1 se muestran los resultados más significativos encontrados en el diseño de experimentos, donde el primer punto corresponde al biodiesel producido con aceite virgen, el segundo corresponde al punto 6 del diseño de experimentos mismo que representa la menor perturbación planteada al mismo. Los puntos 3 y 4 representan un punto central y el experimento 13 del diseño de experimentos.

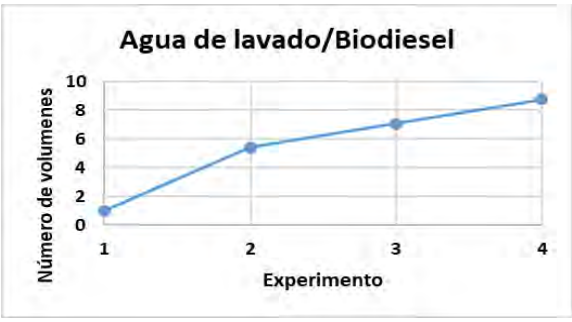


Figura 1. Relación de rendimiento Biodiesel-agua de lavado

IV. Conclusiones

El estudio con mayor profundidad de la producción de biodiesel mediante catálisis básica homogénea es importante ya que no requiere condiciones de severidad para llevarse a cabo, sin embargo, se demostró que cualquier perturbación a la composición original del aceite de cocina virgen significará un incremento considerable en la demanda de agua para lavar los productos.

Es por eso que es necesario implementar un pretratamiento inteligente que disminuya este efecto adverso de los ácidos grasos libres sin que signifique una amplia inversión de recursos ya sea en reactivos o en energía para asegurar la factibilidad del proceso.

V. Agradecimientos

MAPM agradece la beca de estudios de posgrado 861765 del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT). GJG, RHA y RMY aprecian enormemente las becas para sistemas de investigación (SNI-CONACYT), además agradecen el apoyo financiero proporcionado por la CIC-UMSNH (Proyecto 20.20).

VI. Referencias

[1] Adepoju, B. a. Methanolysis optimization of sesame (Sesamum indicum) oil to biodiesel and fuel quality characterization. International Journal of Energy and Environmental Engineering, 2013, 49.

[2] Balat, M. Potential alternatives to edible oils for biodiesel production - a review of current work. Energ. Convers. Manage, 2010, pp.1479-1492.

[3] Cuellar-Palmeros, A. Preparación de biodiesel utilizando catalizadores heterogéneos y etanol. Xalapa, Veracruz. 2008.

[4] Lin YC, Lee WJ, Wu TS, et al. Comparison of PAH and regulated harmful matter emissions from biodiesel blends and paraffinic fuel blend on engine accumulated mileage test. Fuel, 2006 pp.1307-13.

[5] Sheehan J, Camobreco V, Duffield J, et al. Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus. National Renewable Energy Laboratory.

[6] Yu, L. a. (2015). Conversion of waste cooking oils into environmentally friendly biodiesel. Springer Plus, 1998 (Suppl 2):P7.

[7] Lapuerta M, F. J. Correlation for the estimation of the cetane number of biodiesel fuels and implications on the iodine number. Energy Policy, 2009, 37: pp.4337–44.

[8] Singh SP, S. D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009, 14: pp.200-16.

[9] Rodrigues Machado, E., Marmesat, S., Abrantes, S., & Dobarganes, C. Uncontrolled variables in frying studies: differences in repeatability between thermoxidation and frying experiments. Grasas Aceites, 2007, 58(3), pp.283-288.

[10] Marmesat, S., Velasco, J., Márquez-Ruiz, G., & Dobarganes, M. C. A rapid method for determination of polar compounds in used frying fats and oils. Grasas Aceites, 2007, 58(2), pp.179-184.

[11] Han, H. W., Cao, W. L., & C., Z. J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO2 as co-solvent. Process Biochem, 2005, pp.3148-3151.

[12] Marchetti, J. M., Miguel, V. U., & Errazu, A. F. Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production. Fuel Process Tech., 2008, 89:8 pp.740-748.

[13] Freedman B, P. E. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. J Am Oil Chem Soc, 1984, 61: pp.1638-43.

[14] Leung DYC, G. Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. Fuel Process Technol, 2006, 87: pp.883-90.

[15] Ma F, H. M. Biodiesel production: a review. Bioresour Technol, 1999, 70: pp.1-15.

Potential production of biodiesel and biogas through the emergent material neem

Joel Diaz-Pazos[a], David Santos-Ballardo[a,b], Karen Coronado-Cortés[b], Dulce Ambriz-Pérez[a,b], Nildia Mejias-Brizuela[a,b]*

[a]Maestría en Ciencias Aplicadas, [b]P.E. Ingeniería en Energía
Universidad Politécnica de Sinaloa
Mazatlán, México
[*]nmejias@upsin.edu.mx

Karla Luna-Avelar
Posgrado en Ciencias y Tecnología de Alimentos
Universidad Autónoma de Sinaloa
Culiacán, México
ibtkarlaluna@gmail.com

***Abstract*— Mexico is one of the countries that possess the potential to develop renewable energies, one of the most promising alternatives is the sustainable use of vegetal resources for biofuel production and derivatives, within the multiple options of available raw material arises the neem (*Azadirachta indica*), which is a tree capable of growing in diverse areas of the country, and which potential as a source of high value product has not been fully exploited. In the present work, the oil extraction from neem seeds was carried out, its fatty acid profile (FA) was characterized and the potential as biodiesel feedstock was analyzed, on the other hand, the residual biomass (RB) methanogenic potential was determined; in attempt to analyze the potential of this material as feedstock to develop an energetic biorefinery. The result obtained shows an oil extraction percentage of 28.45 ± 5.58, the FA profile showed a total of 14 different fatty acids. The most abundant FAs observed were the oleic acid followed by the palmitic and linolenic acids with 57.8, 18.4 and 14.5 percent respectively. On the other hand, the FAs with the lowest concentration were myristic, behenic and cis-13,16-docosadienoic acids, with ranges between 0.1-0.3 percent. From the RB, 33.53 ± 1.6 milliliters of methane per gram of volatile solid added were obtained. Based on the results obtained, it is concluded that the neem seeds could be a source of FAs with potential to produce biodiesel, while the RB obtained from this process shows an adequate methanogenic potential, with high possibilities for improvement. It is worth mentioning that, regarding the biogas production from neem's BR, practically no relevant information is found, due to this, the present results may open the door to future research for the development of neem biorefineries.**

***Keywords*—biodiesel, biogas, neem, bio-refineries.**

I. INTRODUCCIÓN

Biofuels are gaining interest into today's society due to diverse factors, such as: pollution high levels, the fossil fuel prices volatility, as well as the depletion of these; therefore, at global level, several measures have been adopted to promote the renewable energies development, attempting to reach energy security and environmental impact effects mitigation. Due to this, an economic and scientific impulse in the renewable energy sources development has been developed. One important option is the biofuels, which are those energy products that are obtained through biomass, including products from both plant and animal origin. The principle of biofuels is to release the energy contained in their chemical components by combustion [1].

Nowadays, there is a great worldwide interest for the biofuel production as an alternative to fossil energy sources, searching to improve the supply process of different energy sources. On the other hand, one of the main objectives of the development of this technology is to mitigate the damages generated by greenhouse gases emission, which are considered closely related to global climate change [2].

Due to this, the development of sustainable and renewable energy technologies that use low-cost biomass has been promoted; an example of this, are the plant materials known as alternatives, which means, organic matter that normally don't have a commercial use and usually is discarded or underutilized. Due to this, one of the main scientific interests is the use these products as biomass for biofuel production, taking advantage of its high organic matter content. It is important to remark, that in order to achieve favorable techno-economic balance, the generation of bio-refineries has been considered [3].

Currently, the bio-refineries concept is considered one of the key strategies to achieve the biofuels energetic/economic efficiency as a source of renewable energy; the different bioprocess integration to obtain several products is considered essential to achieve a better performance. It is important to remember that this strategy is not only an improvement in the economic viability of the processes, but also, it allows to obtain high value products from vegetal materials; these products can be enlisted from food supplements, high-value chemical compounds (with different applications) to energy carriers such as biodiesel, bioethanol and biogas [4].

One option for the application of the bio-refinery concept is to couple the production of different biofuels, such as biodiesel, bio-hydrogen or bioethanol, prior to the anaerobic digestion (AD) of the residual biomass (to obtain biogas); since by breaking the cells to obtaining the compounds of interest

(either oils or sugars), the performance of CH_4 production can be improved by making the rest of the compounds more available [5].

On the other hand, the biogas is a mixture consisting mainly of methane (CH_4) and carbon dioxide (CO_2), which has several applications such as: fuel for vehicles, heating, cooking, and electricity production. Biogas is obtained through the AD process of organic matter [6]. The AD is a well-known process which has different operational parameters, it is important to control conditions such as: temperature, hydraulic retention time, the composition of the substrate to be used, the C:N ratio, among other factors, which directly affect the biofuel production [7].

Diverse authors comments that AD process of residual materials presents some difficulties, mainly related to the intrinsic characteristics of its feedstock or substrates, which generally generates variations in decomposition during the hydrolysis stage. In this sense, there are several strategies to performance improvement, among these, the co-digestions are based on the digestion of diverse materials together, which improve the substrate properties; another options are the pre-treatment application, which means, the combination of various types of physicochemical modifications of the substrates to be used in the AD, these transformation rises the biodisponibility to produce higher yields in terms of biogas quality. The main effects that the pre-treatments produce on the substrates are the particle size reduction, solubilization, improvement of the biodegradability and the bioavailability of the organic matter, generating final products suitable to be used by the acetogenic and methanogenic microorganisms [8].

On the other hand, Mexico is considered a megadiverse country, which means that a large number of different habitats are present; this could be directly related to a wide variety of raw materials with the potential to produce second generation biofuels. Among the available plant sources, the neem (*Azadirachta indica*), has been generated recent interest because its seeds may contain high oil contents, as well all the plant parts have multiple applications [9, 10].

Neem is a medium-sized evergreen tree from the Meliaceae family. The tree grows 12–18 m in height. The neem tree can grow in all kinds of soil, including saline, clay, dry, shallow, alkaline, and stony soils, and even in highly calcareous soil. Neem grows in several Asian countries and in the tropical regions of Australia [11]. Normally, neem thrives in areas with sub-arid to sub-humid conditions and with an annual rainfall of 400–1200 mm. It reaches a maximum productivity of 15 years after plantation, with a life span of approximately 150–200 years. Neem seed contains 20–30 wt % oil, and its kernels contain 40–50 % brown oil. Neem oil has high-unsaturated constituents, such as linoleic acid (6–16 %) and oleic (25–54 %) acid, and saturated oil like stearic acid (9–24 %) [9,10,12].

Traditionally it has been used as fuel in lamps for lighting purpose in rural areas, also is used on an industrial scale for manufacturing of soaps, cosmetics, pharmaceuticals and other non-edible products. The main biochemical component of the Neem is the 'Azardiratchi' that is used for medicinal purposes [11]. Neem oil can be used for transesterification after the extraction of 'Azardiratchi'. Some authors report that neem oil has high potential for the production of biodiesel. It has a higher molecular weight, viscosity, density, and flash point than diesel fuel [10,12].

However, despite the possible advantages of using this material in different commercial aspects, there is no relevant scientific information about the use of the neem sub-products. Due to this and to its abundance in Sinaloa (México´s state), the objective of this study was to determine the potential of Neem seeds as feedstock for an energetic biorefinery.

II. MATERIALS AND METHODS

A. *Plant material*

Neem samples were collected at the location with the following coordinates 23°15'53 "N 106°22'26" W, the seeds were cleaned, dried and stored under refrigeration for a period of no more than 3 days for their conservation. Prior to drying, the seeds were cleaned manually. To facilitate the elimination of the water they were fragmented and placed in a forced recirculation oven previously heated to 70° C for 15 hours. The materials, previously dried, were milled to reduce particle size and facilitate handling [13].

B. *Oil extraction from neem seeds*

The oil extraction from the seeds was carried out by soxhlet method using methanol-chloroform mixture (2:1) as solvent, the oil percentage extracted was obtained by the difference in weight. The defatted residual biomass (RB) was dried at 60ºC for 12 hours to remove solvents excess and stored (4°C) for later use [3].

C. *Fatty acids analysis*

Fatty acids (FAs) samples were analyzed following the methodology described by Santos-Ballardo *et al.* [3]. The FAs were analyzed with a splitless injection technique using gas chromatography analysis performed with an instrument (Agilent Technologies 7820A GC) equipped with a DB–5 ms Agilent column (60 m length, 0.25 mm internal diameter and 0.25 µm phase thickness). The oven temperature was programmed with an increment from 50 to 180 °C at 10 °C min^{-1} and from 180 to 320 °C at 4 °C min^{-1}. Temperatures of 300 and 320 °C, for the injector and detector were used, respectively. Methyl esters of FAs (FAMEs) were identified by comparing retention times with those of standard FAs (37 FAME compounds, Supelco™ Mix C4–C24; trophic markers). FAs were quantified by integrating the areas under peaks in the gas chromatography traces (CHROMQUEST 4.1® software), with calibrations derived from standard FAs. The results are presented as % of saturated fatty acids (SFAs), mono-unsaturated fatty acids (MUFAs), poly-unsaturated fatty acids (PUFAs) and % of each marker.

D. *Anaerobic potential biogas production tests*

Anaerobic batch tests for methane production evaluation and measurement as described by Ferrer et al. [14] were adapted and used in this study as commented here.

E. Inoculum and BR characterization prior to Anaerobic Digestion (AD)

For its use for the anaerobic digestion trials, the inoculum collected from the mesophilic anaerobic digester of a wastewater treatment from Cervecería Pacifico® plant, located in Mazatlán, Sinaloa, México and the neem BR were characterized on the basis of the humidity, ash, total (TS) and volatile solids (VS) content. These parameters were determined according to Standard methods [15].

Prior to the experiments, the mesophilic inoculum was starved for 5 days in 37 °C incubators, respectively, until the biogas production was not detectable to start the biochemical methane potential assays [14].

F. Metanogenic potential from neem BR

The methane production experiments were carried out in triplicate using sealed glass reactors bottles (150 mL) equipped with septum for gas volume measurement. Blank assays (containing only inoculum) were performed for monitoring the biogas production of the inoculum from endogenous activity [14]. The results of the blank probes were used to correct for the residual methane production. BR were placed into the reactor bottles in a relation 2:1 (inoculum:substrate). The filled reactors were incubated for 22 days at 37 ± 2 °C. Reaction vessels were homogenized by shaking the reactors once a day to ensure the complete resuspension of the sediments and scum layers [3]. The cumulative methane (CH_4) production in milliliters was calculated from volume measurement, performed on a daily basis through the displacement of NaOH solution (1N) in a eudiometer [16].

III. Results and Discussion

A. Oil extraction from neem seeds and fatty acid profile.

The extracted oil percentage from the neem biomass was 28.45 ± 5.58%, which establishes that more than a quarter of the total biomass is formed of vegetable oil available for generate biodiesel. This result was similar to previous reports: Ragit *et al*. [17] reports 20-30 % of oil in the seeds and 40-50 % in kernels, also, Hasan Ali *et al*. [18] obtained 30-40 % of oil through solvent extraction from neem seeds. The variations between the different reports could be explained due to the location where the material was collected; some authors mentioned that the environmental conditions could affect the oil accumulation in vegetal materials [12].

On the other hand, based on the FA profile obtained from neem lipids (Table 1), 14 different FAs were observed. The most abundant FAs observed were the oleic acid (C18:1, cis-9), palmitic acid (C16:0) and linolenic acid (C18:3, cis-9,12,15), which constituted ranges from 57.8 ± 0.9, 18.4 ± 1.3, and 14.5 ± 1.5 %, respectively. The rest of the FAs represented nearly 9.3 % of the total FAs. The less abundant FAs observed were the myristic acid (C14:0), behenic acid (C22:0) and docosanienoic acid (C22:2, cis-13,16), which constituted ranges from 0.1 ± 0.0, 0.1 ± 0.1, and 0.1 ± 0.1 %, respectively. These results are similar to previous reports where neem oil have been characterized showing some high-unsaturated constituents, such as linoleic acid (6-16%) and oleic (25-54%) acid, and saturated oil like stearic acid (9-24%) [18, 19].

Table 1. Fatty acid profile (%) from neem seeds

Fatty acid		%
Myristic	C14:0	0.1±0.0
Palmitic	C16:0	18.4±1.3
Stearic	C18:0	0.2±0.0
Oleic	C18:1, cis-9	57.8±0.9
Linoleic	C18:2, cis-9,12	4.8±0.7
Linolenic	C18:3, cis-9,12,15	14.5±1.5
γ-Linoleic	C18:3, cis-6,9,12	0.5±0.0
Arachidic	C20:0	1.8±0.1
Eicosapentanoic	C20:5, cis-5,8,11,14,17	0.3±0.0
Behenic	C22:0	0.1±0.1
Erucic	C22:1, cis-13	0.2±0.0
Docosadienoic	C22:2, cis-13,16	0.1±0.0
Docosahexaenoic	C22:6, cis-4,7,10,13,16,19	1.2±0.3
Lignoceric	C24:0	0.2±0.2
	SFAs	20.8
	MUFAs	58.0
	PUFAs	21.4

Data are the means of three measurements with standard deviations. MUFAs = Mono-unsaturated fatty acids, PUFAs = poly-unsaturated fatty acids, SFAs = saturated fatty acids.

Although the literature indicates considerable variability, there is growing consensus regarding the fatty acid (FA) profiles of vegetable oils used to produce fatty acid methyl esters (FAME). Clear differences in carbon chain length and degree of unsaturation are apparent from different feedstocks. These differences influence the properties and performance of biodiesel. The compositional profiles of common vegetable oils are dominated by five fatty acid species: palmitic (16:0), stearic (18:0), oleic (18:1), linoleic (18:2), and linolenic (18:3) which corresponds with the results obtained in the present work [20].

The physical and chemical properties of a biodiesel are determined by its chemical composition. Due to its considerable oxygen content, biodiesel has lower carbon and hydrogen contents compared to petroleum diesel. This results in a reduction in mass energy content of about 10%, but a reduction in volumetric energy of only 5–7%. Two properties that greatly influence the overall behavior and suitability of the biodiesel are: (1) the size distribution of the fatty acid (FA) chains and (2) the degree of unsaturation within these FA chains. Variations in biodiesel produced from different feedstocks can be explained largely by these two properties [11, 12].

For example, an average degree of unsaturation was highly correlated with problems in several biodiesel properties, including viscosity, specific gravity, low temperature performance metrics, cetane number, and iodine value. On the other hand, an increase in average unsaturation leads to lower cetane number and poorer oxidation stability, but improved low temperature performance [20].

Due to the inconsistent effects of the FAs compositional features upon different biodiesel properties, it is not possible to define a single composition that is optimum with respect to all important characteristics. However, some authors propose strategies with respect to two critical biodiesel fuel properties: (1) low temperature performance and (2) oxidative stability. For good low temperature performance, biodiesel should have low concentrations of long-chain SFAs. For good oxidative stability, biodiesel should have high concentrations of SFAs and MUFAs, but low concentrations of PUFAs [20]. It is important to remark that the fatty acids obtained from neem presents these characteristics (70.8 % of SFAs and MUFAs and 21.4 % of PUFAs), due to this, the oil neem could be an adequate feedstock for biodiesel production.

B. Inoculum and neem RB characterization

The results of the inoculum characterization are summarized in Table 2. It shows a high humidity, also the TS content of the inoculum was 0.75 ± 0.12 % TS. The VS percentage reached 40.49 ± 2.13 %. In general, the inoculum presented a relatively high organic content, typical from fresh non-stabilized materials [14].

The neem RB showed high values of ST and SV, it is important to remark that the SV represents the organic matter, which is an important parameter in the AD process, because this value is directly related to the amount of matter that can be used in the process to produce biogas [7].

C. Methane yield of batch experiments from neem RB

The cumulative methane yield of neem RB, inoculated with mesophilic inoculum, was assessed by means of anaerobic batch tests by triplicate. Fig. 1 shows the evolution of the net cumulative yields during 22 days of anaerobic digestion. The methane yield obtained was 33.53 ± 9.57 $mLCH_4\ gVS^{-1}$

The results of the methane yield in this study were lower to other traditional vegetable materials such as food residues, agroindustry residues, even microalgae. Despite this, the neem residual biomass represents a potential feedstock to produce a value-added product (methane) with a high possibility to be improved with pre-treatments and/or co-digestions to boost the energy productivity [7, 16].

Is worthwhile mentioning that the methane yield for an anaerobic process depends on different parameters, such as type of digestion, temperature, anaerobic retention time and the inoculum-substrate characteristics; thus, the results reported in the present work here can be considered adequate, with high potential for improvement due to the high VS presents in the RB, besides the efficiency of oil extraction and the operational conditions can be also very important in to achieve a better AD process [7, 14, 16].

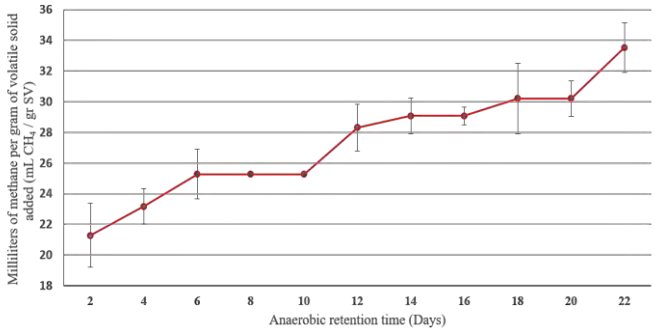


Fig. 1. Average cumulative methane production during batch anaerobic digestion of neem RB

IV. Conclusions

From the results obtained it is concluded that neem seed represents a good source of fatty acids with potential for obtaining biodiesel due the balances fatty acid profile; on the other hand, the BR obtained from this process has a high methanogenic potential (due to its volatile solids values), with many possibilities to improve the DA process by optimizing through pre-treatments and/or co-digestions. It is worth mentioning that regarding to methane production from neem RB, practically there is no relevant scientific information reported, so the results of the present work may open the door to future research for the development of biorefineries using this material.

References

[1] U. Oswald, "Seguridad, disponibilidad y sustentabilidad energética en México," Rev. Mex. Cienc. Pol. Soci. vol. 62 (230), pp. 155-196, August 2007.

[2] V. Makareviciene, V. Skorupskaite, and V. Andruleviciute, "Biodiesel fuel from microalgae-promising alternative fuel for the future: A review," Rev. Environ. Sci. Biotechnol. Vol. 12, pp. 119–130, June 2013.

[3] D.U. Santos-Ballardo, X. Font-Segura, A. Sánchez-Ferrer, R. Barrena, S. Rossi, and A. Valdez-Ortiz A, "Valorization of biodiesel production wastes: anaerobic digestion of residual *Tetraselmis suecica* biomass and co-digestion with glycerol," Waste Manag. Res. Vol. 33, pp. 250–257, March 2015.

[4] L. Zhu, "The combined production of ethanol and biogas from microalgal residuals to sustain microalgal biodiesel: A theoretical evaluation,". Biofuels Bioprod. Bioref. Vol. 8, pp. 7-15, February 2014.

[5] B. Zhao, J. Ma, Q. Zhao, L. Laurens, E. Jarvis, S. Chen, and C. Frear, "Efficient anaerobic digestion of whole microalgae and lipid extracted microalgae residues for methane residues for methane energy production,". Bioresource Technol. Vol. 161, pp. 423-430, March 2014.

[6] O. Okonko, T.A. Ogunnusi, F.E. Aloysius, A. Adejoye, and A.A. Oluseyi Damilola Ogunjobi, "Utilization of food wastes for sustainable development,". Electron. J. Environ. Agric. Food Chem. Vol. 8, pp. 263–286, January 2009.

Table 2. Inoculum and neem RB characterization

Sample	Humidity	TS	VS	Ash
Neem RB	7.16 ± 0.12	92.84 ± 0.10	89.51 ± 1.25	10.48± 1.22
Inoculum	99.24 ± 0.12	0.75 ± 0.12	40.49 ± 2.13	59.50 ± 2.13

Data represents percentage and are the means of three measurements with standard deviations. TS = Total solids; VS = Volatile solids.

[7] D.U. Santos-Ballardo, S. Rossi, C. Reyes-Moreno, and A. Valdez-Ortiz, "Microalgae potential as a biogas source: current status, restraints and future trends," Rev. Environ. Sci. Biotechnol. Vol. 15(2), pp. 243-264, March 2016.

[8] F.A. Shah, Q. Mahmood, and N. Rashid, "Co-digestion, pretreatment and digester design for enhanced methanogenesis," Renew. Sustain. Energy Rev. vol. 42, pp. 627–642, October 2015.

[9] J.P.V. Da Silva, T.M. Serra, A. Gossmann, C.R. Wolf, M.R. Meneghetti, and M.P. Meneghetti, "*Moringa oleifera* oil: Studies of characterization and biodiesel production," Biomass Bioener. Vol. 34, pp. 1527-1530, September 2010.

[10] A. Dhar, R. Kevin, and A. Kumar, "Production of biodiesel from high-FFA neem oil and its performance, emission and combustion characterization in a single cylinder DICI engine,". Fuel Proces. Technol. Vol. 97, pp. 118-129, May 2012.

[11] A. Karmakar, S. Karmakar, and S. Mukherjee, "Biodiesel production from neem towards feedstock diversification: Indian perspective," Renew. Sustain. Energy Rev. vol. 16, pp. 1050–1060, January 2012.

[12] M.A. Fazal, A.S.M.A. Haseeb, and M.M. Masjuki "Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability," Renew. Sustain. Energy Rev. vol. 15(2), pp. 1314-1324, February 2011.

[13] M. Tapia, B. Pérez, J. Cavazos and Y. Mayett, "Obtención de aceite de semilla de mango manila (*Mangifera indica* L.) como una alternativa para aprovechar subproductos agroindustriales en regiones tropicales," Rev. Mex. Agronegocios vol. 32, pp. 258–266, Junio 2013.

[14] I. Ferrer, S. Ponsa, F. Vazquez, X. Font, "Increasing biogas production by thermal (70ºC) sludge pre-treatment prior to thermophilic anaerobic digestion" Biochem. Eng. J. vol. 42, pp. 186–192, June 2008.

[15] E.W. Rice, R.B. Baird and A.D. Eaton, "Physical and aggregate properties," in Standard methods for the examination of water and wastewater, 23th Edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, USA, 2017, pp. 66-78.

[16] K. Luna-Avelar, N.Y. Mejías-Brizuela, A. Valdez-Ortiz, L.J. Germán-Báez, and D.U. Santos-Ballardo, "Efecto de pre-tratamientos sobre la producción de biogás a partir de residuos orgánicos de la industria procesadora de mango," Rev. Latin. Amb. Ciencias, vol. 9(21), pp. 1562-1580, June 2018.

[17] S.S. Ragit, S.K. Mohapatra, K. Kundu, and P. Gill, "Optimization of neem methyl ester from transesterification process and fuel characterization as a diesel substitute," Biomass Bioenergy, vol. 35, pp. 1138–1144, March 2011.

[18] M. Hasan-Ali, M. Mashud, M. Rowsonozzaman-Rubel, and R. Hossain-Ahmad, "Biodiesel from Neem oil as an alternative fuel for Diesel engine," Procedia Eng. Vol. 56, pp. 652-630, March 2013.

[19] C. Anyanwu, C. Mbajiorgu, C. Ibeto, and P. Ejikeme, "Effect of reaction temperature and time on neem methyl ester yield in a batch reactor," Energy Convers. Manag. Vol. 74, pp. 81‑7, October 2013.

[20] S. Kent-Hoekman, A. Broch, C. Robbins, E. Ceniceros, and M. Natarajan, "Review of biodiesel composition, properties and specifications," Renew. Sust. Ene. Rev. vol. 16, pp. 143-169, January 2012.

Control de la longitud de cadena en la síntesis de Fisher Tropsch utilizando catalizadores cobalto

.A. Muñoz-Huerta [a], *G. Jiménez-García* [b], *H. Hernández-Escoto* [c], *R. Maya-Yescas* [a,*]

[a] Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Ciudad Universitaria, 58030, Morelia, Michoacán de Ocampo, México
[b] Departamento de Ingeniería Biomédica, Instituto Tecnológico Superior de Pátzcuaro
Av. Tecnológico #1, Tzurumútaro, 61615, Pátzcuaro, Michoacán de Ocampo, México
[c] Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato
Campus Noria Alta, Guanajuato, 36050, Guanajuato, México
(*) Autor de correspondencia: rmayay@umich.mx

***Resumen*— La síntesis Fischer-Tropsch (SFT) es un proceso catalítico que genera cadenas de hidrocarburos a partir de gas de síntesis, al utilizar catalizadores en base cobalto se producen selectivamente parafinas y 1-olefinas. Las ventajas de este proceso son ausencia de azufre y nitrógeno, nulo contenido de aromáticos en el producto final, así como ser un sustituto potencial para productos usualmente obtenidos del petróleo y sus derivados. Una característica general de la reacción SFT es que se desarrolla como un proceso de polimerización, iniciando con la generación de monómeros y continuando con crecimiento de la cadena [1]. Comúnmente, la distribución de longitudes de cadena en los productos se analiza en términos de un solo parámetro, la probabilidad de crecimiento de cadena la cual depende explícitamente de las tasas de propagación y terminación de la cadena respectivamente [2]. Dado que las reacciones de crecimiento de cadena son altamente exotérmicas, entender correctamente la cinética de esta reacción en cadena ayudará a controlar la selectividad en el proceso**

Keywords*— *cinética, Fischer-Tropsch, longitud de cadena, selectividad.

I. INTRODUCCIÓN

La Síntesis Fischer-Tropsch (SFT) es un proceso muy importante en la producción de combustibles líquidos a partir de gas de síntesis. La aplicación de este proceso puede jugar un rol muy importante en el sostenimiento del consumo de combustibles, en una época en la cual la principal fuente de obtención es a partir de fuentes fósiles de carbono. Las principales ventajas de este proceso son ausencia de compuestos sulfurados y nitrogenados, y bajo contenido de aromáticos en el producto final. Por eso es muy importante renovar el interés hacia está tecnología [1].

Los principales catalizadores usados durante este proceso son los basados en hierro y cobalto, principalmente. Sin embargo, los catalizadores basados sobre cobalto han sido ampliamente estudiados para la SFT debido a su alta actividad y buena selectividad hacía productos de más de cinco carbonos comparados a los de hierro que se usan comercialmente [3].

La micro-cinética del evento simple (SEMK, del inglés Single-Event Micro Kinetics) es aplicada particularmente a redes de reacción, en las cuales existen gran variedad de reacciones que pueden ser agrupada en familias homologas con características similares tal y como ocurre en la SFT [3].Si este método es bien utilizado, puede conducir a mecanismos de reacción simples. El desarrollo de las etapas elementales de reacción se apoya en el uso de algebra lineal booleana cuando las reacciones involucran demasiadas etapas.

El proceso implica la gasificación previa del carbón por oxidación parcial utilizando oxigeno como oxidante y vapor de agua como moderador a altas temperaturas), así se obtiene una mezcla de H2 y CO (gas de síntesis) de fácil separación de las partículas sólidas y gases ácidos. La relación molar del gas de síntesis está determinada por las proporciones de oxidante y moderador utilizadas [3].

En una segunda etapa el gas de síntesis se transforma mediante un proceso catalítico, Co o Fe principalmente, a temperaturas de 450-650 K, presiones entre 15-40 bar, exclusivamente en n-parafinas y 1-olefinas lineales, mediante un mecanismo de reacción en cadena.

Una característica general de la reacción SFT es que se desarrolla como un proceso de polimerización, iniciando con la generación de monómeros y continuando con crecimiento de la cadena [1]. Comúnmente, la distribución de longitudes de cadena en los productos se analiza en términos de un solo parámetro, la probabilidad de crecimiento de la cadena $\alpha = \frac{r_p}{r_p + r_t}$, la cual depende explícitamente de las tasas de propagación y terminación de la cadena, r_p y r_t

respectivamente [2]. Dado que las reacciones de crecimiento de cadena son altamente exotérmicas, entender correctamente la cinética de esta reacción en cadena ayudará a controlar la selectividad en el proceso.

II. METODOLIGÍA

El proceso se modeló en un reactor tubular de flujo de pistón (PFR), cuya ecuación de diseño con las condiciones iniciales es.

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

$$\langle Cp \rangle \frac{dF_i T}{dW_{cat}} = \sum_i R_i \Delta H_i \tag{2}$$

$$F_i(0) = 0, \text{cuando } W^0_{cat} = 0 \tag{3}$$

Fi son los flujos de la i-ésima especie (mol / h), Wcat es el peso del catalizador y son las velocidades netas de reacción. Según el número de carbonos simulados, hay (2n + 2) balances de masa y un balance de energía. Dado que las velocidades de reacción netas se dan en presiones parciales, es necesario considerar las presiones parciales en función de los flujos molares.

Usando las siguientes ecuaciones, se mantiene la consistencia matemática de las ecuaciones diferenciales.

$$P_i = P_0 \frac{F_i}{F_T} T \qquad i = CO, H_2 \; y \; H_2O \qquad F_T = \sum_{i=1}^{2n+2} Fi \tag{4}$$

El diseño se lleva a cabo utilizando los pasos elementales de reacción, en un entorno no isotérmico. La velocidad de flujo de entrada de H_2 y CO se manipula para controlar el aumento de temperatura.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los perfiles de producción de hidrocarburos fueron generados por simulación. Es interesante notar que la reacción de metanización es su importancia en comparación con el caso isotérmico, debido a la alta energía de activación de su formación como primer elemento de la síntesis de Fischer-Tropsch. Los resultados actuales se utilizan para los controles de temperatura durante estas reacciones altamente exotérmicas.

CONCLUSIONES

Al manipular la variable de caudal de entrada es posible controlar las etapas de reacción de temperatura durante FTS sobre catalizador basado en Co. Sin embargo, es importante diseñar controladores sensibles debido a la rapidez de estas reacciones.

RECONOCIMIENTOS *(Encabezado 5)*

Los autores aprecian profundamente el apoyo financiero del Proyecto 20.20 (CIC-UMSNH). CAMH agradece a CONACYT por la beca recibida durante estos estudios; GJG, HHE y RMY agradecen las becas para investigadores SNI-CONACYT.

REFERENCIAS

[1] W Chen, R Pestman, JM Hensen. ACS Catalysts Department of Chemical Engineering and Chemistry, Eindhoven University of Technology, P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven, The Netherlands. ACS Catal. 2017, 7, 8061−8071.

[2] G Lozano-Blanco, JW Thybaut, K Surla, P Galtier, GB Marin, *Ind. Eng. Chem. Res. **47*** (**2008**) 5879-5891.

[3] LA Díaz-Trujillo, G Toledo-Chávez, G Jiménez-García, H Hernández-Escoto, R Maya-Yescas, *International Journal of Chemical Reactor Engineering **16*** (**2018**) 20170219.

Caracterización de un biorreactor de charolas con enfriamiento en la pared para la producción de compuestos de alto valor agregado a partir de subproductos agroindustriales: hidrodinámica

G. A. Gómez-Ramos, S. Huerta-Ochoa, J. J. Buenrostro-Figueroa, L. A. Prado-Barragan*
Departamento de Biotecnología
Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa
Ciudad de México, México
*lapb@xanum.uam.mx

C. O. Castillo-Araiza**, M. Couder-Garcia
Departamento de IPH, Ingeniería Química
Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa
Ciudad de México, México
**coca@xanum.uam.mx

***Resumen*— La fermentación en medio sólido (FMS) es el crecimiento de microorganismos sobre partículas sólidas húmedas en 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 [1]. En este tipo de sistemas la transferencia de calor es considerada como el principal cuello de botella en el escalamiento de los biorreactores para FMS debido a la pobre liberación de calor metabólico que se genera en estos sistemas. El diseño adecuado de este tipo de sistemas ya sea lecho o charola empacada, dependerá de una evaluación adecuada de la hidrodinámica debido a su impacto en la transferencia de calor en condiciones bióticas. Sin embargo, hasta la fecha la caracterización hidrodinámica no se ha considerado adecuadamente, en particular la influencia de las resistencias viscosas e inerciales en las velocidades locales y, por lo tanto, en las temperaturas, dichos parámetros son esenciales conceptuales en el diseño y escalamiento de biorreactores.**

Por lo anterior en este trabajo se presenta el análisis hidrodinámico de un sistema de FMS bajo condiciones abióticas, mediante datos experimentales de caída de presión, y mediante un modelo hidrodinámico desarrollado en el grupo de trabajo (Two-zones model) se describen los perfiles de velocidad en el biorreactor.

Palabras Clave— FMS, Modelado, Fenómenos de Transporte, Hidrodinámica, Transferencia de calor

I. Introducción

La FMS tiene gran potencial en la producción de metabolitos biológicamente activos, biocombustibles, aditivos alimenticios, productos químicos industriales y farmacéuticos, entre otros [2]. Una ventaja importante en la FMS radica en el aprovechamiento de subproductos orgánicos (residuos agroindustriales) como sustratos como vía alternativa, agregando valor a estos subproductos que regularmente son escasos o no utilizados por las industrias que los generan que de acuerdo al INEGI se estima que en México se producen cerca de 13 millones de toneladas por año [3].

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 ya que esto será esencial en el diseño conceptual a nivel industrial. 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. Entre las aplicaciones de la FMS se encuentra la producción de metabolitos secundarios, cultivo de hongos y una amplia variedad de enzimas [2], entre las que se destacan las proteasas.

II. Metodología

A. Sistema experimental

El fermentador en medio solido es un biorreactor de charolas (Fig. 1), cuenta con baño exterior que permite regular la temperatura, un difusor de aire interior, termopares a lo largo del sistema para medir la temperatura dentro del lecho empacado. La medición de caída de presión en el biorreactor se realiza utilizando dos manómetros de alta precisión marca OMEGA, uno en la entrada y otro en la salida del sistema.

B. Caída de Presión

La caída de presión a través de los lechos empacados es el resultado de pérdidas por fricción del fluido debido a las superficies presentes en el lecho. Estas pérdidas se relacionan con las resistencias viscosas a una tasa de flujo baja y resistencias inerciales caracterizadas por la dependencia cuadrática de la velocidad de flujo [4].

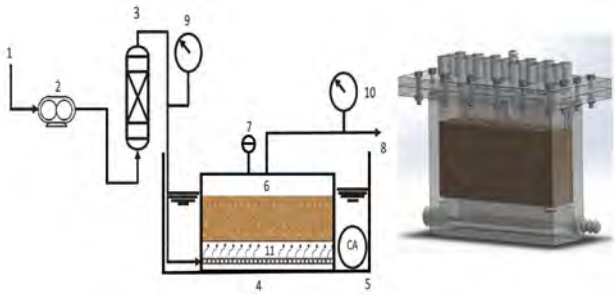


Fig. 1. Sistema experimental [6]: (1) entrada; (2) rotametro; (3) humidificador; (4) baño de temperatura; (5) termirecirculador (6); biorreactor; (7) termopares; (8); salida; (9) manometro a la entrada; (10) manometro a la salida; (11) difusor de aire.

Ergun ha demostrado que se puede obtener una expresión para todo el rango de caudal volumétrico mediante la suma de las expresiones para el rango de velocidad alta y baja. Esto lleva a la conocida ecuación de Ergun (1), presentada de la siguiente manera:

$$\frac{\Delta P_z}{L} = \alpha \frac{(1-\varepsilon_0)^2}{{\varepsilon_0}^3} \frac{\mu_f v_0}{{d_p}^2} + \beta \frac{(1-\varepsilon_0)}{{\varepsilon_0}^3} \frac{\rho_f {v_0}^2}{d_p} \quad (1)$$

Donde L es la longitud del empaque; ΔP_z es la caída de presión, μ_f y ρ_f son la viscosidad dinamica y la densidad de un fluido especifico; v_0 es la velocidad superficial a la entrada; ε_0 es la fracción vacía promedio; dp es el diametro de particula promedio; y α y β son dos constantes relacionadas con las contribuciones viscosas e inerciales respectivamente. Utilizando la ecuación (1) y los datos experimentales se re-estimaron los parametros de α y β. En la Fig. 2 se presentan los datos de caída de presión y los ajustes con la estimación de dichos parametros.

C. Modelos hidrodinámicos

Para la presente investigación se utilizaron dos modelos hidrodinamicos para determinar los perfiles de velocidad del biorreactor. Los modelos utilizados fueron el Navier-Stokes-Darcy-Forchheimer (NSDF) que se presenta en la ecuación (2) y la ecuación de la continuidad (3) , es un modelo que ya se ha reportado en la literatura y ha demostrado describir adecuadamente datos experimentales de velocidad y un modelo desarrollado en el grupo de trabajo denominado Two-zones model [4, 5] dicho modelo describe a velocidad en dos zonas la zona del centro del lecho empacado (4) y en la zona cercana a la pared (5) Los resultados se muestran en la Fig. (3). Para revisar los detalles consultar [4].

$$\rho_f \left[\varepsilon \frac{\partial v_z}{\partial t} + \varepsilon v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right] = -\varepsilon \frac{\partial p_z}{\partial z} + \mu_{eff} \nabla^2 \varepsilon v_z - \left(\frac{\mu_f}{K} \varepsilon v_z + \frac{\rho_f}{K_z} \varepsilon^2 v_z^2 \right) + \varepsilon \rho_f g_z \quad (2)$$

$$\rho_f \frac{\partial \varepsilon v_z}{\partial z} = 0 \quad (3)$$

$$v_z^{CR} = \frac{-1 + \sqrt{1+\lambda}}{\varphi} \quad (4)$$

$$v_z^{WR} = \left[\frac{(1+\theta_{eff}) \ln(1+\theta_{eff} x^*) - \theta_{eff} x^*}{(1+\theta_{eff}) \ln(1+\theta_{eff}) - \theta_{eff}} \right] v_z^{CR}|_{x^*=1} \quad (5)$$

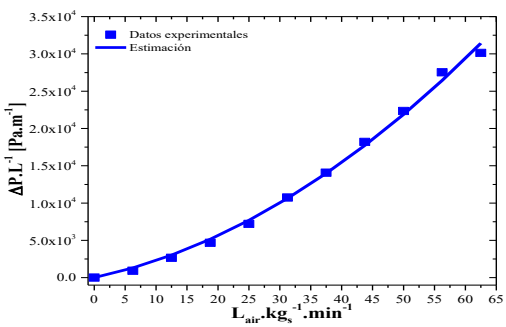


Fig. (2). Caída de presión en el biorreactor

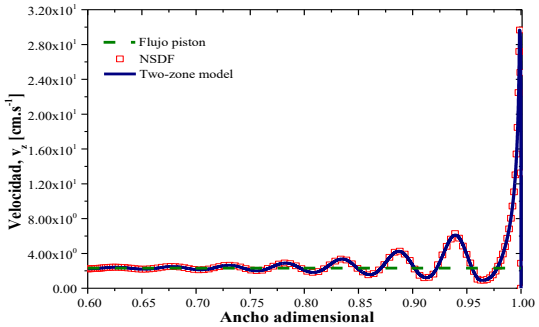


Fig. (3). Perfiles de velocidad evaluados con NSDF y Two-zones model

III. Resultados

En la Fig. (2) se muestran los resultados de caída de presión los cuales muestran un comportamiento cercano a lineal en función del flujo de aireación (Litros de aire por kilogramo de sustrato humedo por minuto) y que realizando una re-estimación de los parametros originalmente propuestos por Ergun [4] de α y β permite presentan un ajuste de más del 95% de los datos experimentales. Con estos parametros re-estimados y los datos de caída de presión experimentales se evaluaron los dos modelos hidrodinamicos donde se puede observar que el Two-zones model presenta ventajas importantes respecto al modelo de NSDF, como de que bajo las mismas condiciones de computo el Two-zones model se resuelve de 300 a 360 veces más rapido que NSDF aunado a tener una precisión de estimación de más del 97% como se presenta en la Fig. 3.

IV. Conclusiones

Los resultados muestran que el Two-zones model es una alternativa confiable en la obtención de perfiles de velocidad en este tipo de sistemas comparandolo con NSDF aunado a las ventajas de reducción de tiempo de computo que en la medida que se integre con la caracterización de transferencia de calor y masa, aunado a la cinetica biologica que necesitara la estimación de parametros que permitan la caracterización completa del biorreactor que facilitara la optimización del proceso de obtención de metabolitos de valor agregado.

Agradecimientos

Los autores Gerardo A. Gómez-Ramos y M. Couder-García estudiantes de Doctorado agradecen al CONACyT el apoyo económico para la realización de la presente investigación.

Referencias

[1] A. Prabhakar, K. Krishnaiah, J. Janaun, A. Bono, An overview of engineering aspects of solid state fermentation, Malaysian J. Microbiol. (2005) 10–16.

[2] INEGI. Censo Nacional de Gobiernos Municipales y Delegacionales, 2013. Módulo 6. Residuos Sólidos Urbanos. México.

[3] D. Mitchell, M. Berovix, N. Krieger, Biochemical engineering aspects of solid state bioprocessing, A. Biochem. Eng. Biotechnol. (2000) 61–138.

[4] G. A. Gómez-Ramos, C. Castillo-Araiza, S. Huerta-Ochoa, M. Couder-García, A. Prado-Barragan, Assessment of hydrodynamics in a novel bench-scale wall-cooled packed bioreactor under abiotic condition, Chemical Engineering Journal 375 (2019).

[5] G. Aparicio-Mauricio, R.S. Ruiz-Martinez, F. López-Isunza, C.O. Castillo-Araiza, 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 (2017) 584–599.

Kinetic study of the oxidative dehydrogenation of Ethane to produce ethylene over NiSnO

A. Romero-Limones*, E. Moreno-Barrueta, A. Hernández-Aguirre, C. Alvarado-Camacho, A. Morales-Pérez, C. O. Castillo-Araiza

Laboratory of Reactor Engineering Applied to Chemical and Biological Systems.
Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa.
Mexico City, Mexico.
*romero1992@hotmail.com

***Abstract*— Oxidative dehydrogenation of ethane (ODH-C_2) is a promising technology to produce ethylene. This reaction, with the use of a suitable catalyst, can be selectively activated to ethylene at temperatures below 500 °C, leading to a lower energy consumption and lower CO_x production as well in comparison to the conventional process to produce ethylene. Nevertheless, to this day and to the best of our knowledge, there is not and pilot plant or industrial scale reactor where this reaction takes place. Different catalytic systems have been evaluated for ODH-C_2, where Ni-based catalyst promoted with Sn is an attractive material since it has exhibited high ethene selectivity at relatively low temperatures. Few numbers of kinetic models have been developed to describe the macroscopic mechanism of ODH-C_2 in NiSnO catalyst. However, the role of water over reactions rates is not clear. Therefore, in this work a kinetics mechanism that consider a new step reaction is proposed. In this proposal the water formation takes place out of a surface adsorbed hydroxyl reaction. This proposal follows experimental studies which have shown that total oxidation of both ethane and ethylene and selective oxidation reactions result in the formation of water which in turns affect properties of the catalyst surface affecting its activity and selectivity. In this case, an adsorbed hydroxyl groups form on the catalyst active site and they lead or not to the production of water. The resulting kinetic mechanism was integrated into a reactor model. Predictions of the reactor were compared with a set of experimental data of our research group. The experimental data was obtained using a NiSnO catalyst under the next operational conditions: 1 – 5 atm, 330 – 520 °C, and C_2H_6/O_2 inlet molar flux ratio between 0.75 – 5. The mechanism proposal shows an acceptable fit of experimental data where kinetics parameters have statistical and phenomenological significance.**

Keywords—Kinetics, Oxidative Dehydrogenation, Ethane, Ethylene.

I. Introduction

Ethylene is the chemical compound most used in the petrochemical industry, due to its great importance as an intermediary in other chemical processes [1]. Currently, its production is via highly endothermic processes such as thermal cracking, fluidized catalytic cracking and catalytic dehydrogenation [2,3], which have a high production of hydrocarbon mixture, whose separation processes and energy consumption represent more than 70% of the production costs for its operation [2,3]. In addition, emissions of greenhouse gases, such as carbon dioxide and carbon dioxide, are considerable. According to the literature, at the beginning of this millennium, CO_2 emissions by thermal cracking were 200 million tons worldwide. An alternative process that has attracted the attention of both industry and academia, due to its low energy consumption and environmental impact has been the oxidative dehydrogenation of ethane to produce ethylene (DHO-Et) [4-11].

Nickel and vanadium based catalysts, supported or doped, have been a promising option for producing ethylene from the DHO-Et [5-30]. A characteristic of this class of catalysts is that they are active at temperatures below 500 °C, so when used in a catalytic reactor on a pilot or industrial scale, there will be a lower energy cost in their operation. In addition, as it is a selective catalytic process to produce ethylene, it will also have a lower environmental impact, compared to conventional ethylene production processes: thermal cracking, fluidized catalytic cracking, among others.

Although studies on DHO-Et have been carried out since the end of the 20th century, the vast majority of studies in the literature have focused on experimental studies related to the formulation of new catalysts [8,10,14,19,21,23-31], ie, synthesis, characterization and evaluation of the catalysts. On the other hand, a minority of works have focused on the development of kinetic studies following different formalities during the development of the model [5,6,9,11-13,16,17,20-23], eg, power law, Langmuir Hinshelwood Hougen Watson (LHHG), Eley-Rideal (ER) and Mars Van Krevelen (MvK), with the aim of having a greater understanding of the catalyst kinetics.

II. Procedures

A. Experimental Data – Laboratory scale

The kinetic model for the ODH-C_2 over NiSnO was developed considering a set of sixty experiments of the research group. Heat and mass transfer limitations were minimized. The materials used in the experiments were 0.5 g of catalyst and 1 g of silicon carbide as inert. These experiments had four response variables (molar flux of: ethane, ethylene, CO_2 and O_2), were carried out at temperature between 329 and 520 °C, pressure between 1 and 5 atm, and varying the $F_{C2H6,in}/F_{O2,in}$ ratio between 1 and 5. Conversion of ethane and

selectivity to ethylene and CO_2 were based on a carbon mass balance.

B. *Kinetic Model – Macroscopic scale*

Based on literature [poner artículos de ODH] and experimental data, a reaction scheme is proposed, see Figure 1, where three reactions are competing each other: Selective oxidation of ethane, total oxidation of ethane and total oxidation of ethylene.

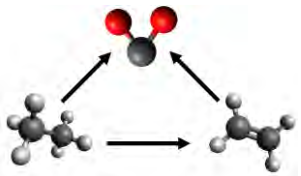


Fig. 1. Reaction Scheme – ODH-C_2.

Once the reaction scheme is proposed, a kinetic mechanism is developed, see Table 1.

Table 1. Reaction mechanisms for the ODH-C_2.

Step	Elemental Reaction	σ1	σ2	σ3
1	$* + O_2 \rightleftharpoons O_2^*$	1	7	3
2	$* + C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_6^*$	2	2	0
3	$C_2H_6^* + O_2^* \rightleftharpoons C_2H_4^* + (OH)_2^*$	2	0	0
4	$C_2H_6^* + 5O_2^* \rightarrow\rightarrow\rightarrow\rightarrow 2CO_2^* + 3(OH)_2^* + *$	0	2	0
5	$C_2H_4^* + 4O_2^* \rightarrow\rightarrow\rightarrow\rightarrow 2CO_2^* + 2(OH)_2^* + *$	0	0	1
6	$C_2H_4^* \rightarrow C_2H_4 + *$	2	0	2
7	$CO_2^* \rightarrow CO_2 + *$	0	4	2
8	$(OH)_2^* \rightarrow H_2O + O^*$	2	6	2
9	$O^* + O^* \rightarrow O_2^* + *$	1	3	1

The mechanism considers a molecular adsorption of oxygen. Ethane and oxygen adsorbed react to produce ethylene. Complete combustion of ethylene and ethane are also considered in this mechanism.

C. *Thermodynamic study*

The calculation of the reaction enthalpy, entropy and Gibbs free energy was made considering the temperature and pressure effect. No thermodynamic limitations were found for this reaction for temperature between 100 – 1000 °C and pressures between 1 – 5 atm, i. e., conversions of 100% of ethane for the selective oxidation.

D. *Kinetic approach: Pseudo-equilibrium*

The pseudo-equilibrium approach was considered describe the kinetics of the ODH-C_2. This approach considers the reaction over the catalytic surface as the rate determining step.

The site fraction is described by the equation 1.

$$\theta_* = \frac{1}{1 + K_1P_{O_2} + K_2P_{C_2H_6} + K_6P_{C_2H_4} + K_7P_{CO_2} + (K_9K_1P_{O_2})^{0.5} + K_8P_{H_2O}(K_9K_1P_{O_2})^{0.5}} \quad (1)$$

And the reaction rates of the three competitive reactions are described in equations 2 – 4.

$$r_3 = k_3K_2P_{C_2H_6}K_1P_{O_2}\theta_*^2N_s - k_{33}N_sK_6P_{C_2H_4}K_8P_{H_2O}(K_9K_1P_{O_2})^{0.5}\theta_*^2 \quad (2)$$

$$r_4 = k_4N_sK_2P_{C_2H_6}K_1P_{O_2}\theta_*^2 \quad (3)$$

$$r_5 = k_5N_sK_6P_{C_2H_4}K_1P_{O_2}\theta_*^2 \quad (4)$$

E. *Reactor Model*

The reactor model for the variable responses is presented in equation 5 – 9.

$$\frac{dF_{C_2H_6}}{dW_{cat}} = -2r_3 - 2r_4 \quad (5)$$

$$\frac{dF_{C_2H_4}}{dW_{cat}} = 2r_3 - r_5 \quad (6)$$

$$\frac{dF_{CO_2}}{dW_{cat}} = 4r_4 + 2r_5 \quad (7)$$

$$\frac{dF_{O_2}}{dW_{cat}} = -r_3 - 7r_4 + 3r_5 \quad (8)$$

$$F_{H_2O} = F_T - \sum_{i=1}^{N+1} F_i \quad (9)$$

III. Results

The reactor model has an acceptable fit, according to the parity diagram of the calculated and experimental observed variables, see Figure 2. It should be noted, that all the estimated parameters have statistical and phenomenological significance, see Table 2. The weight of each response was recalculated by the diagonal elements of the inverse of the variance-covariance matrix of the experimental error.

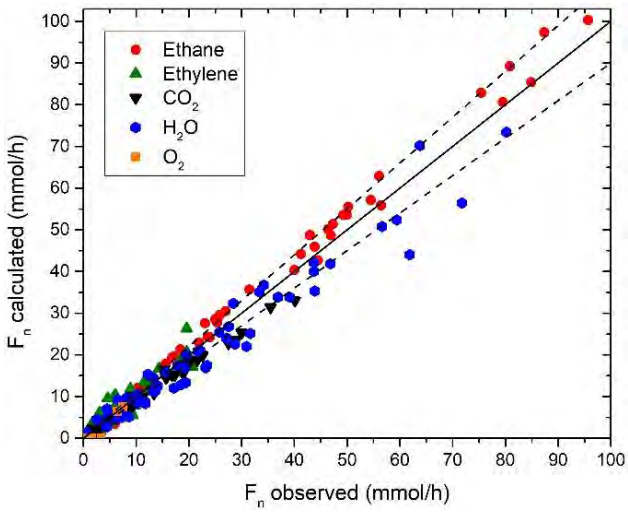


Figure 2. Parity Diagram of the ODH-C_2.

Table 2. Estimated parameters and 95% C.I.

Parameter	**Estimated value**	**BNDLW**	**BNDUP**

ΔSO_2 [J/K mol]	25.5080393	17.3993742	33.6167045
ΔSC_2H_6 [J/K mol]	64.653934	53.4509455	75.8569226
ΔSC_2H_4 [J/K mol]	148.511063	110.649563	186.372563
ΔSH_2O [J/K mol]	79.8859036	64.933637	94.8381702
ΔSCO_2 [J/K mol]	34.9936251	25.1229077	44.8643425
ΔSO [J/K mol]	4.72966205	3.5014299	5.95789419
A1 [mmol/g h]	16.9013194	14.5588998	19.243739
A2 [mmol/g h]	16.4868962	14.1481613	18.825631
A4 [mmol/g h]	8.49354754	6.81938567	10.1677094
Ea1 [kJ/mol]	79.6159075	69.9732141	89.258601
Ea2 [kJ/mol]	64.4397965	55.9316846	72.9479085
Ea4 [kJ/mol]	107.363463	93.0782233	121.648702
ΔHO_2 [kJ/mol]	60.8031818	44.5517686	77.054595
ΔHC_2H_6 [kJ/mol]	26.6262792	22.0387777	31.2137806
ΔHC_2H_4 [kJ/mol]	115.575015	92.2151602	138.93487
ΔHH_2O [kJ/mol]	351.549704	295.253821	407.845588
ΔHCO_2 [kJ/mol]	23.2795307	19.1700251	27.3890364
ΔHO [kJ/mol]	2.44343615	1.83815156	3.04872073

With the above, this model allows us to describe the performance of the catalytic activity of the ODH-C_2 at operational conditions in the industrial scale. For example, oxygen is consumed to a greater extent when the temperature increases, see Figure 3. And lower F_{C2H6}/F_{O2} inlet ratios allow higher selectivities at higher temperatures, see Figure 4.

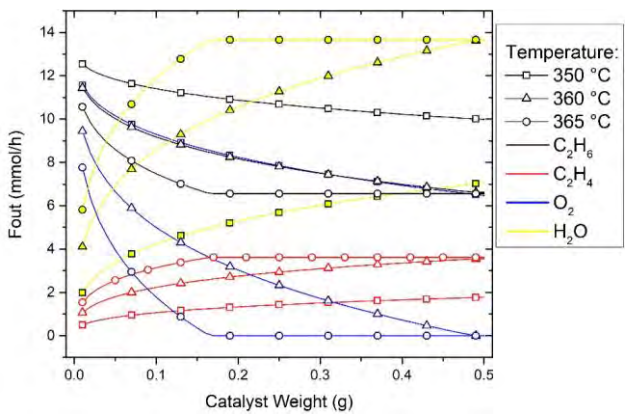


Figure 3. Effect of catalyst weigh on outlet molar fluxes.

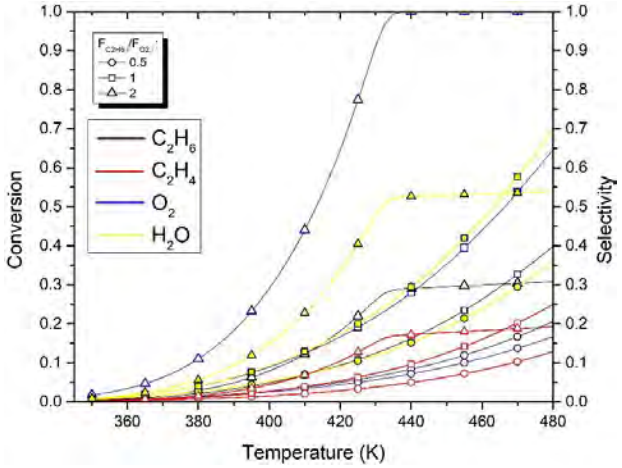


Figure 4. Effect of F_{C2H6}/F_{O2} inlet ratios on conversion and selectivity.

In addition, we can see that the selective oxidation and total oxidation of ethane are competing each other, see activation energy on Table 2, while the total oxidation of ethylene requires more energy to be carried out.

IV. References

[1] Chorkendorff, I. & Niemantsverdriet, J. W. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. (2003). doi:10.1002/3527602658

[2] Ren, T., Patel, M. K. & Blok, K. Steam cracking and methane to olefins: Energy use, CO2emissions and production costs. Energy 33, 817–833 (2008).

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

[4] Che-Galicia, G., Ruiz-Martinez, R. S. & Castillo-Araiza. A low conversion Ni-loaded Y zeolite catalyst during ODH of ethane to ethylene: Kinetics and packed bed reactor modeling. in CHISA 2012 - 20th International Congress of Chemical and Process Engineering and PRES 2012 - 15th Conference PRES (2012).

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

[6] Che-Galicia, G., Ruiz-Martínez, R. S., López-Isunza, F. & Castillo-Araiza, C. O. Modeling of oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene on a MoVTeNbO/TiO2 catalyst in an industrial-scale packed bed catalytic reactor. Chem. Eng. J. 280, 682–694 (2015).

[7] Che-Galicia, G., Ruiz-Martínez, R. S., Rios-Morales, D., Ayala-Romero, J. A. & Castillo-Araiza, C. O. Kinetic and reactor performance of a Ni-based catalyst during the production of ethene. Chem. Eng. Commun. 205, 372–386 (2018).

[8] López Nieto, J. M., Solsona, B., Grasselli, R. K. & Concepci??n, P. Promoted NiO catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane. Top. Catal. 57, 1248–1255 (2014).

[9] Quintana-Solórzano, R., Barragán-Rodríguez, G., Armendáriz-Herrera, H., López-Nieto, J. M. & Valente, J. S. Understanding the kinetic behavior of a Mo-V-Te-Nb mixed oxide in the oxydehydrogenation of ethane. Fuel 138, 15–26 (2014).

[10] Valente, J. S. et al. Chemical, structural, and morphological changes of a MoVTeNb catalyst during oxidative dehydrogenation of ethane. ACS Catal. 4, 1292–1301 (2014).

[11] Valente, J. S., Quintana-Solórzano, R., Armendáriz-Herrera, H., Barragán-Rodríguez, G. & López-Nieto, J. M. Kinetic Study of Oxidative Dehydrogenation of Ethane over MoVTeNb Mixed-Oxide Catalyst. Ind. Eng. Chem. Res. 53, 1775–1786 (2014).

[12] Klose, F., Joshi, M., Hamel, C. & Seidel-Morgenstern, A. Selective oxidation of ethane over a VOx/γ-Al2O3catalyst - Investigation of the reaction network. Appl. Catal. A Gen. 260, 101–110 (2004).

[13] Rahman, F. et al. Kinetics and mechanism of partial oxidation of ethane to ethylene and acetic acid over MoV type catalysts. Appl. Catal. A Gen. 375, 17–25 (2010).

[14] Solsona, B. et al. Optimizing Both Catalyst Preparation and Catalytic Behaviour for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane of Ni–Sn–O Catalysts. Top. Catal. 59, 1564–1572 (2016).

[15] Oyama, S. T. & Somorjai, G. A. Effect of structure in selective oxide catalysis: Oxidation reactions of ethanol and ethane on vanadium oxide. J. Phys. Chem. 94, 5022–5028 (1990).

[16] Oyama, S. T., Middlebrook, A. M. & Somorjai, G. A. Kinetics of ethane oxidation on vanadium oxide. J. Phys. Chem. 94, 5029–5033 (1990).

[17] Le Bars, J., Vedrine, J. C., Auroux, a., Trautmann, S. & Baerns, M. Role of surface acidity on vanadia/silica catalysts used in the oxidative dehydrogenation of ethane. Appl. Catal. A Gen. 88, 179–195 (1992).

[18] Le Bars, J., Vedrine, J. C., Auroux, A., Pommier, B. & Pajonk, G. M. Calorimetric study of vanadium pentoxide catalysts used in the reaction of ethane oxidative dehydrogenation. J. Phys. Chem. 96, 2217–2221 (1992).

[19] Martínez-Huerta, M. V. et al. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over alumina-supported vanadium oxide catalysts: Relationship between molecular structures and chemical reactivity. Catal. Today 118, 279–287 (2006).

[20] Al-Ghamdi, S. A., Hossain, M. M. & De Lasa, H. I. Kinetic modeling of ethane oxidative dehydrogenation over VO x/Al2O3 catalyst in a fluidized-bed riser simulator. Ind. Eng. Chem. Res. 52, 5235–5244 (2013).

[21] Argyle, M. D., Chen, K., Bell, A. T. & Iglesia, E. Ethane oxidative dehydrogenation pathways on vanadium oxide catalysts. J. Phys. Chem. B 106, 5421–5427 (2002).

[22] Elbadawi, A. A. H. et al. Phenomenologically based kinetics of ODH of ethane to ethylene using lattice oxygen of VOx/Al2O3–ZrO2catalyst. Chem. Eng. Res. Des. 117, 733–745 (2017).

[23] Grabowski, R. Kinetics of oxidative dehydrogenation of C2-C3alkanes on oxide catalysts. Catal. Rev. - Sci. Eng. 48, 199–268 (2006).

[24] Nakamura, K. I., Miyake, T., Konishi, T. & Suzuki, T. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over NiO loaded on high surface area MgO. J. Mol. Catal. A Chem. 260, 144–151 (2006).

[25] Popescu, I., Skoufa, Z., Heracleous, E., Lemonidou, A. & Marcu, I. C. A study by electrical conductivity measurements of the semiconductive and redox properties of Nb-doped NiO catalysts in correlation with the oxidative dehydrogenation of ethane. Phys. Chem. Chem. Phys. 17, 8138–8147 (2015).

[26] Sakitani, K., Nakamura, K., Ikenaga, N., Miyake, T. & Suzuki, T. Oxidative Dehydrogenation of Ethane over NiO-loaded High Surface Area ZrO2 Catalysts. J. Japan Pet. Inst. 53, 327–335 (2010).

[27] Sanchis, R. et al. NiO diluted in high surface area TiO2as an efficient catalyst for the oxidative dehydrogenation of ethane. Appl. Catal. A Gen. 536, 18–26 (2017).

[28] Savova, B., Loridant, S., Filkova, D. & Millet, J. M. M. Ni-Nb-O catalysts for ethane oxidative dehydrogenation. Appl. Catal. A Gen. 390, 148–157 (2010).

[29] Skoufa, Z., Heracleous, E. & Lemonidou, A. A. Unraveling the contribution of structural phases in Ni-Nb-O mixed oxides in ethane oxidative dehydrogenation. Catal. Today 192, 169–176 (2012).

[30] Solsona, B. et al. Selective oxidative dehydrogenation of ethane over SnO2-promoted NiO catalysts. J. Catal. 295, 104–114 (2012).

[31] Zhang, Z. et al. Microstructured CeO2-NiO-Al2O3/Ni-foam catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. Catal. Commun. 88, 90–93 (2017).

Obtención de películas de Fe2O3: Mn para aplicaciones solares

E.Barrera Calva, C.D. Hernández-Pérez, F.González, R.Rosas

Ingeniería de Procesos e Hidráulica
Universidad Autónoma Metropolitana -Iztapalapa
CDMX, México
ebc@xanum.uam.mx

Resumen— Mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico se obtuvieron películas de Fe2O3: Mn para diversas concentraciones molares de Fe y Mn. Análisis correspondientes mostraron que la concentración de Fe y Mn que optimiza la respuesta óptica del material correspondió a 0.0015 y 0.0035 molar respectivamente. El valor de la absortancia y emitancia obtenidos para estas concentraciones fueron 0.943 y 0.007 respectivamente para una temperatura de depósito de 600 C. Los valores obtenidos para el material propuesto son competitivos con respecto de los reportados por absorbedor comercial TiNOX.

Por otro lado, análisis de difracción de rayos x muestran que la fase de hematita se mantiene para las diversas temperaturas de depósito. Se estudia la rugosidad de las películas en función de la temperatura y se indica la repercusión de éste parámetro en la respuesta óptica del material

Keywords— Rocío Pirolítico Ultrasónico, Absorbedor solar, Hematita, Recubrimiento solar.

I. INTRODUCCIÓN

La demanda energética mundial se ha incrementado con el paso de los años y la energía solar se ha considerado como opción para apoyar más intensamente en cubrir la demanda anual de energía que se requiere en éste momento, (630 EJ/año). En éste contexto, se realiza investigación para diversos materiales para su aplicación en tecnología de energía solar eficiente con la finalidad de llevarlo a escala industrial. En el caso de los materiales solares absorbedores, se requiere alcanzar con altos estándares en absortancia solar y la emitancia térmica. Adicionalmente, se necesita que los materiales sean estables, no sean tóxicos, sean abundantes en la naturaleza, absorban longitudes de onda de ultravioleta y de alta energía. Un ejemplo de éste tipo de materiales solares de referencia es el TiNOX que alcanza una absortancia solar de 0.95 y una emitancia del orden de 0.06, [27].

Un material que potencialmente se utiliza en estas aplicaciones ha sido la Hematita (α-Fe2O3), que se considera un semiconductor de tipo n con estructura de cristal hexagonal de paquete cerrado, presenta una alta resistividad a la corrosión y su producción es de bajo costo [1]. Este material tiene un Band Gap de 2.2 eV localizado en la región visible del espectro solar que permite aprovechar 40 % de la radiación solar incidente. Según lo reportado por [2] las propiedades del óxido de hierro pueden alterarse variando algunos parámetros como por ejemplo la introducción de defectos extrínsecos y/o la alteración de defectos extrínsecos por dopaje. Otra ventaja de este material es la diversidad de métodos de preparación para sintetizar este material, ya que se utilizan diversas técnicas para su obtención como sputtering [3], sol-gel [4][5], spray pirólisis [6] [7], electrodeposición [8], técnicas hidrotérmicas [9], evaporación por láser pulsado [10], etc.

Por otro lado [11], se indica que el Mn es excelente opción para impurificar Fe2O3. Debido a su posición en la tabla periódica los radios atómicos de los iones Fe3+ y Mn2+, son semejantes entre sí y no causarían una distorsión significativa de la red, además es sabido que el Mn genera estados dentro del Band Gap del Fe2O3 [12], [13]. Las disoluciones que se lograrían, obedecen lo que se conoce como la reglas de Hume Rotery y la ley de Vegard [13].

Reportes mostrados en [14] muestra que Mn es un excelente absorbedor solar debido a que maximiza la absorción de radiación UV-VIS. Por otro lado como se mencionó anteriormente, se forman nuevos estados de energía que son utilizados para eficientar la absorción solar [15-21]. En su investigación [22] indica que estos estados excitados pueden ser cuadrupletes y dobletes propios del Mn asociadas a transiciones prohibidas de Spin. Para los objetivos de éste trabajo es importante saber que las bandas de excitación se encuentran en la región espectral de UV-VIS [23].

En la literatura especializada se encuentran pocos reportes sobre el estudio de este material y su obtención de Hematita dopada con Manganeso y que estudian su respuesta como absorbedor solar. Pero en [24] se reporta que este material como semiconductor incrementa su fotocorriente.

La obtención de materiales en películas es una rama de investigación importante, que ha permitido el desarrollo de diversas técnicas tanto físicas como químicas para la obtención de materiales en esta forma para diversas aplicaciones. La técnica de rocío pirolítico ultrasónico corresponde a una técnica de tipo químico que emplea precursores en solución [24], esta técnica sobresale de otras ya que no requiere accesorios costosos o algún tipo de atmósfera para realizar la síntesis de los materiales. Las ventajas de ésta técnica es la obtención de películas delgadas de alta adherencia y estabilidad química, características que han permitido la obtención de películas porosas, densas, multicapas e incluso la producción de polvos. El uso de esta técnica ha tenido resultados exitosos en la obtención de materiales para uso en celdas solares así como semiconductores [25] [26]

En este trabajo, se muestran los resultados obtenidos para películas de α-Fe2O3 impurificadas con diferentes concentraciones de manganeso sintetizadas mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Se describe el método de síntesis y reportan los resultados de absortancia solar, emitancia térmica así como la caracterización del material por XRD. En una primera aproximación, los análisis realizados al material sintetizado indican que este puede considerarse como una buena opción como un material solar absorbedor selectivo con probable aplicación a futuro en la industria solar.

II. METODOLOGÍA

Los sustratos utilizados para el depósito del material en película mediante la reacción prolítica son láminas de titanio de alta pureza, 99.9%, cortados en muestras de 2x2 cms. Los sustratos se lavan con agua y detergente. Las muestras se secan en etanol y un segundo lavado se realiza por inmersión de las muestras en acetona caliente para remover los residuos de grasa sobre la superficie.

Para la obtención de películas de Fe2O3 impurificadas con manganeso se utilizaron las siguientes sustancias como precursores; FeCl3 6H2O (Meyer 97 %) en una concentración de 0.002 mol/l y MnCl2.4H2O (Tecsiquim 98 %) en una concentración de 0.004 mol/l. Se utilizó agua desionizada como disolvente. Para obtener la solución a rociar, se vierten volúmenes proporcionales de los precursores para obtener 100 ml de solución a rociar. La solución se rocía durante 15 minutos con un flujo de 5 L / min, utilizando aire seco como gas de arrastre, en intervalos de temperatura que comprenden de 350°C hasta 600°C, en intervalos de 50°C para obtener las diversas muestras.

Los espectros de reflectancia espectral total de las muestras, se obtuvieron con el espectrofotómetro Varian Cary 5E UV-VIS Spectrophotometer usando la esfera de integración. Con base en esta medición de evaluo la absortancia solar total de las muestras por integración del espectro de reflectacia.

Para determinar la emitancia térmica de las muestras, se parte de la manipulación de los espectros de reflectancia de las muestras en la región infrarroja. Tales espectros se realizan, con un espectrofotómetro Infrarrojo con transformada de Fourier FTIR de Thermo Scientific, modelo IS50 FT-IR. En el caso de los análisis de perfilometría se utiliza un equipo Stylus Profilometer Bruker Dektak XT para áreas de 1000 mm^2.

Los análisis para la caracterización estructural de las muestras, se midieron utilizando un difractometro de rayos X Bruker D8 Advance.

Las mediciones de las propiedades ópticas del TiNOx, se realizaron de una muestra de este material sobre vidrio, el cual es el material utilizado en la manufactura de los tubos evacuados de los colectores solares comerciales.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1, se muestra una tabla de los espesores y apariencia de las muestras obtenidas a una concentración fija de Fe2O3:Mn, (0.0015:0.0035 mol) como función de la temperatura de tratamiento de las muestras. Se observa que la temperatura de 600 C permite la obtención de muestras más uniformes y homogeneidad en el color obscuro de las muestras preparadas. Los espesores de las muestras cambian sin algún patrón como función de la temperatura, lo mismo que la apariencia y color de las mismas.

Tabla 1. Espesores y apariencia de muestras preparadas a una concentración de Fe y Mn, (0.0015:0.0035 en mol), como función de la temperatura de tratamiento, °C.

Sample	Thermal temperature	Colour and homogeneity	Film thickness, microns
(a)	350	Redish	0.893
(b)	400	redish	0.692
(c)	450	Redish	1.0
(d)	500	Dark redish	1.105
(e)	600	Black color uniform	0.427

En esta investigación se consideraron variaciones en las concentraciones de los iones de Fe^{3+} y Mn^{2+}. Como se indica en la metodología experimental, se realizaron depósitos de las películas en el intervalo de temperaturas desde 350 °C hasta 600 °C en pasos de 50 °C. Para cada una de esas temperaturas se realizaron medidas de reflectancia y se compararon entre sí para, saber que temperatura optimiza la reflectancia. Placas de

titanio sirvieron como substrato para el depósito. Análisis realizados y observaciones de los acabados de las muestras, determinaron que la temperatura que optimiza la reflectancia es 600 °C. Por ello se realizó una variación de diversas composiciones molares de la solución a ser rociada sobre los sustratos, para una sola temperatura de tratamiento, 600 °C, con el fin de encontrar la mejor composición del sistema estudiado.

La tabla 2 muestra los valores de la reflectancia, mientras que la fig. 1 muestra el comportamiento para las diversas concentraciones, ambas a 600 °C.

Tabla 2. Valores resultantes de la absortancia solar de diversas muestras preparadas por rocío ultrasónico, como función de diversas concentraciones de Fe y Mn, depósito a 600 °C.

Sample	Fe (mol)	Mn (mol)	%
(a)	0.0015	0.0035	0.943
(b)	0.025	0.0025	0.771
(c)	0.02	0.003	0.697
(d)	0.015	0.0035	0.755
(e)	0.01	0.004	0.692
(f)	0.05	0.0045	0.722

La fig. 1, muestra la reflectancia para muestras obtenidas a 600 °C relacionadas con las concentraciones indicadas en la tabla 1.

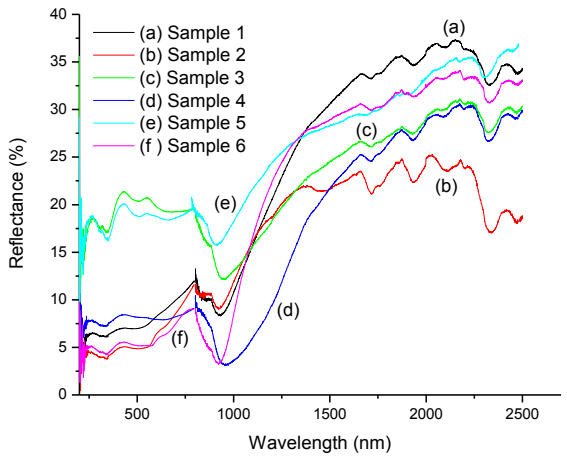


Fig. 1: Reflectancia para muestras preparadas a diferentes concentraciones de Fe y Mn, (0.0015:0.0035).

El valor más alto medido para la absortancia se obtiene para las proporciones de la muestra (a). Para el resto de las concentraciones, este parámetro no supera el valor de 77 % mientras que para el caso de la muestra (a) el valor de éste parámetro se sitúa en 94 % el cual es comparable con el valor de TiNOX comercial [27].

Con la finalidad de mostrar que la temperatura es primordial para la respuesta óptica del material, la figura dos se muestra como la absortancia se modifica. Se realiza un comparativo entre TiNOX y Fe2O3:Mn con la concentración asociada a la muestra 1 lo que permite justificar los depósitos del material a 600 °C.

La fig. 2, muestra la respuesta de la reflectancia de algunas muestras a diferentes temperaturas con la concentración de Fe y Mn en solución de la muestra 1.

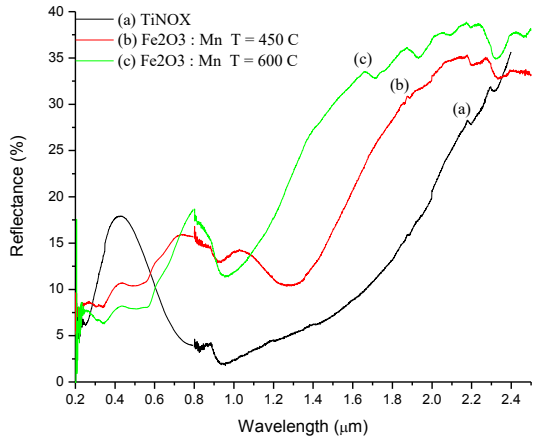


Fig. 2: Reflectancia del Fe2O3: Mn en función de la temperatura

Los resultados de absortancia indicados en la tabla 3 permiten decantarse por la proporción molar de Fe y Mn de la muestra (a). Para el análisis de éste trabajo, es importante estudiar, a partir de la concentración que muestra mayor absortancia, cómo responde el material cuando se modifican las temperaturas de depósito, para realizar esto se incrementa en intervalos de 50 °C. Nuevamente se mide la reflectancia en el intervalo de UV-VIS con el objetivo de determinar si se presenta alguna modificación al variar la temperatura. La figura 2 muestra la respuesta de la reflectancia de algunas muestras a diferentes temperaturas con la concentración de Fe y Mn en solución de la muestra 1.

Los valores de la absortancia se muestran en la tabla 3

Tabla 3. Valores de la absortancia en función de la temperatura.

Muestra	Temperatura (°C)	Absortancia
(a)	600	0.943
(b)	500	0.778
(c)	450	0.895
(d)	400	0.767
(e)	350	0.7548

La tabla 3 indica que los valores de absortancia oscilan entre 77 y 75 % encontrando un brinco atípico en 450 °C, llegando a un máximo para la muestra obtenida a 600 °C. Una posible explicación de esto es dado que la temperatura es un parámetro fundamental para la formación de estructura cristalina característica del material, su incremento permite un reacomodo atómico de los elementos que lo conforman, de manera tal que al incrementarse en pasos de 50 °C, se presupone un mejoramiento gradual en la cristalinidad y en consecuencia el orden atómico lo que, intrínsecamente, permite que haya una mejor definición de la difracción de la radiación incidente.

Para complementar el análisis del material propuesto, se midió la reflectancia en función de la temperatura para la concentración seleccionada correspondiente a la muestra (a) para el rango de NIR. La fig. 3, muestra la respuesta óptica para algunas temperaturas seleccionadas.

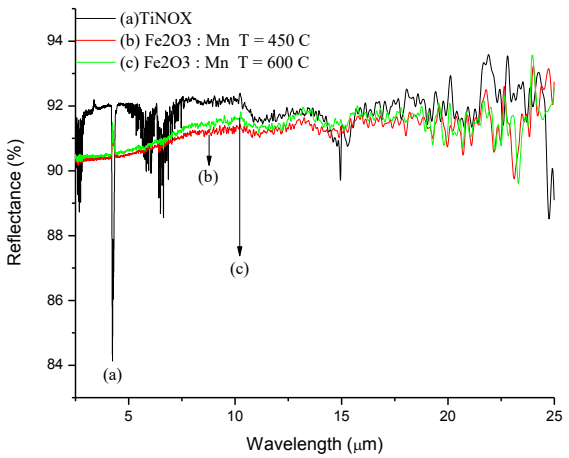


Fig. 3. Reflectancia de Fe2O3:Mn para diversas temperaturas y concentración fija de Fe y Mn.

La tabla 4, indica los valores calculados para la emitancia de diferentes condiciones de temperatura y para una concentración fija de Fe y Mn.

Tabla 4. Valores de emitancia en función de la temperatura.

Muestra	Temperatura (°C)	Emitancia
(a)	600	0.007
(b)	500	0.010
(c)	450	0.005
(d)	400	0.030
(e)	350	0.015

Los resultados obtenidos para absortancia y reflectancia en el caso de la muestra depositada a 600°C compiten con los valores reportados de TiNOX. La fig. 5 exhibe el espectro completo para diversas temperaturas y su comportamiento respecto de la referencia comercial de TiNOX.

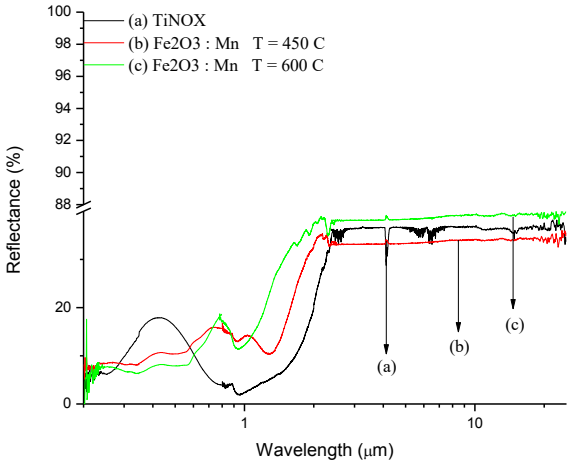


Fig. 5. Gráfica de Reflectancia para TiNOX y muestras para diversas temperaturas.

El valor de la absortancia del material obtenido mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, al ser comparado con el absorbedor comercial TiNOX se obtiene una desviación del 0.007 %. Este valor muestra de manera fehaciete que la técnica utilizada es un excelente procedimiento para la obtención de éste tipo de materiales. En el caso de la emitancia el valor alcanzado experimentalmente (véase tabla 1) es semejante al reportado para el absorbedor TiNOX. Estos resultados muestran dos cuestiones fundamentales. La primera es que el proceso de reacción pirolítica es un ejemplo de un depósito químico de vapor (CVD) siendo una de las principales características un depósito homogéneo del material, condición que garantiza, que el material recubrirá en

su totalidad la superficie de depósito, en nuestro caso eso es un punto fundamental debido a que se requieren escalar estos resultados para áreas de varios metros; la segunda es evidentemente el nivel de eficiencia tanto en los valores de emitancia y absortancia que se ha obtenido del material depositado cuando se comparan con TiNOX. Poco se ha reportado en la literatura sobre ésta matriz dopada con el ión de Mn. Como se mencionó en la introducción se ha obtenido este material con diversas técnicas, sin embargo cuando se han realizado las mediciones de absortancia y de emitancia los resultados son pobres comparados con el TiNOX, en el caso de nuestra técnica y de las propiedades ópticas obtenidas se garantiza de manera inequívoca la obtención de un absorbedor solar de altísima cantidad en películas delgadas y estos nuevos materiales pueden utilizarse en la fabricación de celdas solares, paneles solares para colectores solares de tubos aletados, por ejemplo.

Los resultados mostrados anteriormente están íntimamente relacionados con la fase de hematita que presenta el material. La técnica de síntesis utilizada para la obtención del material fomenta la formación de la fase citada debido al contacto directo de la solución precursora con el substrato, el cual a su vez, está en contacto directo con la fuente de calor. La fig. 6 exhibe de manera fehaciente la fase de hematita Fe2O3: Mn; el análisis estructural se realiza para la muestra que optimiza la respuesta óptica para diferentes temperaturas utilizadas en esta investigación.

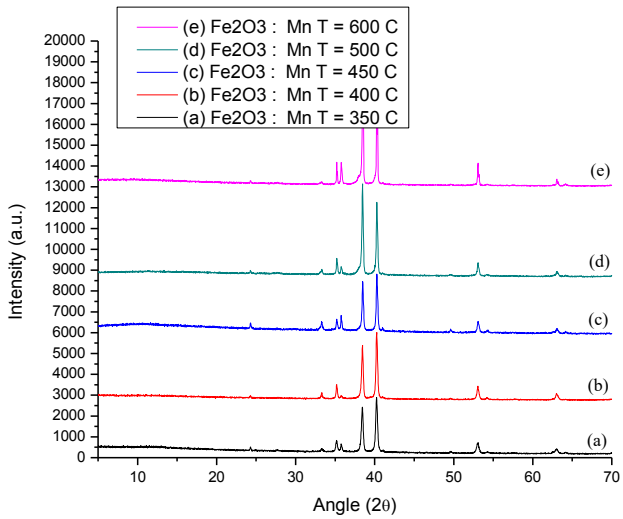


Fig. 6: Difractograma de rayos x de Fe2O3 : Mn para diferentes temperaturas.

La fig. 6 exhibe los planos de difracción asociados al Fe2O3: Mn; La diferencia entre cada muestra se manifiesta con la intensidad de los planos de difracción los cuales incrementan su intensidad de manera proporcional con respecto de la temperatura. La tabla 5(a) y 5(b) se muestran los valores de los picos de difracción para el Titanio como para la Hematita.

Tabla 5(a): Planos de difracción para el Ti, según los estándares. (agregar a lo mejor los tamaños de cristalito típicos de cada pico)

Angulo (°)	Plano de Difracción
24.1	(012)
33.2	(104
35.7	(110)
53.0	(116)

Tabla 5(b): Planos de difracción para la Hematita

Angulo (°)	Plano de Difracción
38.4	(220)
40.2	(221)
63.1	(160)

IV. CONCLUSIONES

Este trabajo demostró que la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico es adecuada para el depósito de películas delgadas absorbentes de Fe2O3 impurificadas con Mn. Por lo relativamente sencillo de la técnica podría ser una promisoria técnica, incluso para producción masiva a grandes área como las requeridas en la manufactura de colectores solares. Los análisis de difracción de rayos – x indican de manera fehaciente que la técnica utilizada permite obtener la fase de la hematita, elemento fundamental para los análisis de absorción. Los difractogramas muestran que el incremento de la temperatura en pasos de 50 C no modifica en ningún sentido la estructura del material manteniéndose constante en el proceso del depósito del Fe2O3 : Mn, un hecho que destaca en relación con la temperatura de depósito del material es que la rugosidad se incrementa en función de la temperatura. Con respecto de las propiedades ópticas los espectros de reflectancia medidos y mostrados en este trabajo, permiten apreciar la potencial selectividad solar absorbedora de este tipo de sistemas para el aprovechamiento de energía solar en los colectores solares, como se mostró en la figura 2 ~~1,~~ . Tambien en este trabajo, se realizaron análisis para diversas concentraciones de Fe y Mn obteniendo que las concentraciones de Fe y Mn deben ser de 0,0015 mol y 0,0035 mol respectivamente para la respuesta óptima en términos de selectividad solar del material en estudio. Con referencia a éstos espectros, se pudo calcular el valor de la absortancia del material depositado en las concentraciones indicadas obteniendose un valor de 0.94(3), mientras que en el caso de la emitancia se obtuvo un valor de 0,07 que son valores que

están cercanos a la referencia comercial TiNOX, que se usa como un recubrimiento absorbedor. Los resultados mostrados en esta investigación indican que material Fe2O3: Mn depositado mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, puede considerarse como un nuevo recubrimiento solar absorbente.

REFERENCIAS

[1] J. Chen, L. Xu, W. Li, and X. Gou, "α-Fe_2O_3 Nanotubes in Gas Sensor and Lithium-Ion Battery Applications". Adv. Mater. 17, 582 (2005)

[2] S. Kumari, Aadesh, P. Singh, C. Tripathi, D. Chauhan, S. Dass, R. Shrivastav, V. Gupta, K. Sreenivas, and V. R. Satsangi, "Enhanced Photoelectrochemical Response of Zn-Dotted Hematite" Int. J. Photo. Vol. 2007. Article ID 87467, 6 Pages

[3] K. Morl, U. Ropke, B. Knappe, J. Lehmann, R. Perthel, H. Schroder, "Optical properties of sputtered Fe_2O_3 films" Thin Solid Films 60 (1979) 49.

[4] N. OZER, F. TEPEHAN, "OPTICAL AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF SOL–GEL DEPOSITED IRON OXIDE FILMS" SOL. ENERGY MATER. SOL. CELLS 56 (1999) 141.

[5] M. GARTNER, M. CRISAN, A. JITIANU, R. SCURTU, R. GAVRILA, I. OPREA, M. ZAHARESCU, "SPECTROELLIPSOMETRIC CHARACTERIZATION OF MULTILAYER SOL-GEL FE_2O_3 FILMS" J. SOL–GEL SCI. TECHNOL. 26 (2003) 745.

[6] A. AKL, "OPTICAL PROPERTIES OF CRYSTALLINE AND NON-CRYSTALLINE IRON OXIDE THIN FILMS DEPOSITED BY SPRAY PYROLYSIS", APPL. SURF. SCI. 233 (2004) 307.

[7] A. AKL, "INFLUENCE OF PREPARATION CONDITIONS ON THE DISPERSION PARAMETERS OF SPRAYED IRON OXIDE THIN FILMS" APPL. SURF. SCI. 256 (2010) 7496.

[8] G. ZOTTI, G. SCHIAVON, U. CASELLATO, "ELECTRODEPOSITION OF AMORPHOUS FE_2O_3 FILMS BY REDUCTION OF IRON PERCHLORATE IN ACETONITRILE" J. ELECTROCHEM. SOC. 145 (1998) 385

[9] Q.W. Chen, Y.T. Qian, "Preparation and characterization of iron(III) oxide (α-Fe_2O_3) thin films hydrothermally", Mater. Res. Bull. 30 (1995) 443

[10] S. JOSHI, R. NAWATHEY, V.N. KOINKAR, "PULSED LASER DEPOSITION OF IRON OXIDE AND FERRITE FILMS", J. APPL. PHYS. 64 (1988) 5647.

[11] GURUDAYAL, S. Y. CHIAM, M. H. KUMAR, P. S. BASSI, H. L. SENG, J. BARBER, L. H. WONG. "IMPROVING THE EFFICIENCY OF HEMATITE NANORODS FOR PHOTOELECTROCHEMICAL WATER SPLITTING BY DOPING WITH MANGANESE", APPL. MATER. INTERFACES2014, 6, 5852−5859

[12] P. Liao, E.A. Carter, "Hole Transport in Pure and Doped Hematite" .J. Appl. Phys.2012,112, 013701-1−013701-13.

[13] B.A. Balko, K.M. Clarkson, "The Effect of Doping with Ti(IV) and Sn(IV) on Oxygen Reduction at Hematite Electrodes". J.Electrochem. Soc. 2001,148, E85−E91

[14] F. Achouri, S. Corbel, L. Balan, K. Mozet, E. Girot, G. Medjahdi, M. B. Said, A. Ghrabi, R. Schneider. "Porous Mn-doped ZnO nanoparticles for enhanced solar and visible light photocatalysis" Materials & Design Volume 101, 2016, Pages 309-316

[15] R. Ullah, J. Dutta, "Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles", J. Hazard. Mater. 156 (2008) 194-200.

[16] K. Rekha, M. Nirmala, M.G. Nair, A. Anukaliani, "Structural, optical, photocatalytic and antibacterial activity of zinc oxide and manganese doped zinc oxide nanoparticles", Physica B 405 (2010) 3180–3185.

[17] M. Abbas Mahmood, S. Baruah, J. Dutta, "Enhanced visible light photocatalysis by manganese doping or rapid crystallization with ZnO nanoparticles", Mater.Chem. Phys. 130 (2011) 531–535.

[18] D. Zhang, "Structural, optical, electrical, and photocatalytic properties of manganese doped zinc oxide nanocrystals", Russ. J. Phys. Chem. A 86 (2012) 93–99.

[19] Y. Yang, Y. Li, L. Zhu, H. He, L. Hu, J. Huang, F. Hu, B. He, Z. Ye, "Shape control of colloidal Mn doped ZnO nanocrystals and their visible light photocatalytic properties", Nanoscale 5 (2013) 10461–10471.

[20] R. Saleh, N.F. Djaja, "Transition-metal-doped ZnO nanoparticles: synthesis, characterization and photocatalytic activity under UV light", Spectrochim. Acta A 130 (2014) 581–590.

[21] K. Umar, A. Aris, T. Parveen, J. Jaafar, Z.A. Majid, A.V. Bhaskar Reddy, J. Talib, "Synthesis, characterization of Mo and Mn doped ZnO and their photocatalytic activity for the decolorization of two different chromophoric dyes", Appl. Catal. A Gen. 505 (2015) 507–514.

[22] M. H. WAN, P. S. WONG, R. HUSSIN, H. O. LINTANG, S. ENDUD. "STRUCTURAL AND LUMINESCENCE PROPERTIES OF MN^{2+} IONS DOPED CALCIUM ZINC BOROPHOSPHATE GLASSES" J. OF ALLOYS AND COMPUNDS 595 (2014) 39-45

[23] M. KAWANO, H. TAKEBE, M. KUWABARA, "COMPOSITIONAL DEPENDENCE OF THE LUMINESCENCE PROPERTIES OF MN^{2+}-DOPED METAPHOSPHATE GLASSES", OPT. MATER. 32 (2009) 277.

[24] Gurudayal, Sing Yang Chiam, Mulmudi Hemant Kumar, Prince Saurabh Bassi, Hwee Leng Seng, James Barber, and Lydia Helena Wong. "Improving the Efficiency of Hematite Nanorods for Photoelectrochemical Water Splitting by Doping with Manganese" *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6 (8), pp 5852–5859

[24] R.R. Chamberlin and J.S. Skarman, "Chemical spray deposition process for inorganic films", J. Electrochem. Soc., 113(1) 86 (1966).

[25] J.E. Hill and R.R. Chemberlin, US Patent 3, 148, 084 (1964).

[26] M.S. TOMAR AND F.J. GARCÍA, "SPRAY PYROLYSIS IN SOLAR CELLS AND GAS SENSORS", PROGRESS IN CRYSTAL GROWTH AND CHARACTERIZATION OF MATERIALS, 4(3),221 (1981)

[27] Almeco Group. Official web. www.almecogroup.com

Estudios experimentales y teóricos sobre los mecanismos involucrados en la carga y descarga de baterías de ión litio con un electrodo de LiFePO4:PVDF-Csp como cátodo

I.O. Santos Mendoza*, G. Aparicio-Mauricio, C.O. Castillo Araiza
Laboratorio de Ingeniería de Reactores Catalíticos Aplicados a Sistemas químicos y Biológicos (LCRE)
Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
Ciudad de México, México
*isantosmendoza@gmail.com

***Resumen*— En este trabajo se realizó la caracterización experimental de una semicelda Li°/1M $LiPF_6$ en 1:1:1 EC:DMC:EMC/$LiFePO_4$:PVDF-Csp a diferentes composiciones del electrodo y se desarrolló un modelo para describir el comportamiento electroquímico y analizar la influencia de los parámetros de transporte y cinéticos durante la operación de la celda. Los resultados obtenidos indican que la capacidad y estabilidad de las celdas depende de la composición, y que los parámetros de transporte que hasta hoy en día se han considerado únicamente para el material activo, son efectivos para todo el electrodo. El modelo macroscópico considera resistencias de transporte entre las fases; sólida y electrolítica dentro del cátodo y parámetros de transporte efectivos basados en evidencia experimental. El modelo propuesto se validó con datos experimentales describiendo adecuadamente el comportamiento electroquímico de una celda de almacenamiento considerando condiciones de operación y la participación del material activo.**

Keywords*— *Celda de Almacenamiento, Ion-Litio, Modelado, Optimización, Caracterización Experimental

I. INTRODUCCIÓN

Los combustibles fósiles, tales como la gasolina, el carbón y el gas natural, son actualmente las fuentes de energía con mayor demanda a nivel mundial. Sin embargo, el uso excesivo de estas fuentes ha causado el aumento de contaminantes en el aire, agravando el problema del calentamiento global. Por tal motivo, ha hecho imperante la necesidad de buscar fuentes de generación de energía renovable y limpia. A pesar de las diversas opciones de generación de energía, hoy en día la distribución y almacenamiento siguen siendo el principal problema a resolver para que las tecnologías de generación limpias se puedan implementar de manera eficiente. En ese sentido, los dispositivos de almacenamiento de energía, tales como las baterías recargables ganan importancia para dar una solución integral al problema energético y las baterías de Ion-Litio (Li^+) han tenido particular atención debido a su versatilidad lo que les ha permitido hoy en día implementarse en diversos dispositivos electrónicos, vehículos eléctricos y fuentes estacionarias [1, 2].

La búsqueda por mejorar los dispositivos de almacenamiento se ha concentrado en gran parte en el desarrollo de nuevos materiales de intercalación para aumentar la capacidad o el voltaje [1-4]. Sin embargo, durante la operación de estos dispositivos los mecanismos de transporte de carga y masa acoplados influyen en el comportamiento y capacidad final. De forma general el funcionamiento de cualquier celda de almacenamiento de energía requiere de una reacción de oxidación-reducción, para el caso de las baterías de litio esta reacción conlleva una intercalación de los iones litio cuyo transporte se promueve por difusión y migración desde el electrodo contrario, pasando por el electrolito hasta llegar al sitio de intercalación donde se lleva a cabo la reacción de corriente hacia un circuito externo para cerrar el circuito.

Los mecanismos descritos anteriormente, ocurren a diferentes escalas de la celda y la caracterización experimental y descripción teórica del funcionamiento de las celdas de almacenamiento es importante para el entendimiento y optimización de estos dispositivos. Sin embargo, son pocos los trabajos que han reportado metodologías confiables para caracterizar los parámetros de transporte en celdas de almacenamiento y así predecir los datos obtenidos. Por ejemplo, Prosini y col., [5, 6], reportaron que los fenómenos difusivos en las partículas de material activo son la limitante principal en la capacidad de almacenamiento. Otros autores han determinado que los coeficientes de difusión de los materiales activos son dependientes del grado de avance de la reacción de intercalación en función de la fracción de litio intercalado y el tamaño de partículas del material activo [7, 8].

Una revisión de las técnicas electroquímicas y metodologías para la obtención de los coeficientes de difusión indica que dicho parámetro no depende únicamente de las propiedades de las partículas de material activo [9], la

composición de los electrodos también juega un papel importante en el transporte ya que la respuesta depende significativamente la cantidad de material activo presente, y los aditivos empleados [10]. Debido a la complejidad de los fenómenos que se presentan en las celdas de almacenamiento y a las pocas variables que se pueden medir experimentalmente, existen hasta la fecha, incertidumbres en la determinación de los parámetros cinéticos y de transporte.

Aunado a lo anterior, el modelado de las celdas ha conceptualizado a los electrodos porosos compuestos como partículas esféricas del material activo con un tamaño y coeficiente de difusión definidos que representan la totalidad de la fase sólida. La respuesta a nivel de la partícula se extrapola a la escala del electrodo, el modelo pseudo-2D como se conoce se ha utilizado para describir el comportamiento de las celdas bajo ciertas condiciones y se han propuesto algunas simplificaciones que van desde los polinomios empíricos para describir la conductividad o difusión variable del litio [11] hasta una sola partícula para describir el electrodo [12]. Las resistencias de contacto inter e intra partículas se toman en cuenta en el modelo de reactante resistivo [13] y la variación del coeficiente en el modelo de difusividad variable [14], un estudio acoplando las dos aproximaciones muestra un mejor ajuste en la descripción de los datos experimentales para una celda con un cátodo de $LiFePO_4$ [15].

Estos resultados muestran que la fase activa y sus resistencias al transporte no son las únicas que determinan el comportamiento durante la operación de la celda, si no que la respuesta depende de la configuración y composición del electrodo. Por tal motivo, en este trabajo se realizó un estudio de los principales fenómenos involucrados durante el funcionamiento de una celda de almacenamiento y su descripción mediante un modelo matemático para una celda con un cátodo compuesto por $LiFePO_4$ como material activo, Carbón súper-p (Csp) y Fluoruro de Polivinilideno (PVDF) como aditivos conductores y aglomerante respectivamente. El electrodo poroso se Los fenómenos de transporte y cinéticos involucrados durante la operación juegan un papel importante en la eficiencia el sistema por lo que su entendimiento es primordial para la propuesta de nuevos materiales, condiciones de operación y configuración de las celdas.

II. Metodologia

A. *Preparación de los electrodos:*

Se prepararon electrodos a diferente composición de $LiFePO_4$, y en proporciones iguales de los aditivos PVDF y Csp. La preparación consistió en disolver el PVDF en N-Metil Pirrolidona en una proporción de 0.2 mL por cada 6 mg de PVDF hasta su homogenización. Posteriormente se agrega el Csp y se homogeniza por agitación magnética durante 20 minutos y sonicando durante 30 minutos en un sonicador Cole-Parmer 8890. Finalmente se agrega el $LiFePO_4$ y se homogeniza la mezcla con agitación magnética a 50°C por 20 horas en un vial cerrado para evitar una posible evaporación del solvente.

Las mezclas resultantes se depositaron 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 (10 µm) y se secaron a 50°C por 5 horas y a 120 °C por 10 horas en una estufa al vacío. La lámina 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. Una solución 1M de $LiPF_6$ en una mezcla 1:1:1 %V de etilen carbonato (EC), dimetil carbonato (DMC) y etilen carbonato (EC), un separador de fibra de vidrio Whatman se utilizó para todos los experimentos.

B. *Caracterización electroquimica:*

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 mismas 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 etapa de estabilización comprende un periodo de 10 horas a potencial circuito abierto seguido de 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 0.1C para todos los electrodos. Una vez estabilizado el electrodo se realizaron los ciclos de carga y descarga a diferentes velocidades (0.1C, 1C, 5C, 10C, 0.1C). Los espectros de impedancia electroquímica (EIS) a diferentes estados de carga (E vs Li°) se obtuvieron en un intervalo de frecuencias de 1 MHz a 10 mHz en un Multipotenciostato-Galvanostato VMP3 de Bio-Logic Science Intruments.

C. *Desarrollo del modelo:*

Para describir el comportamiento electroquímico de una celda de almacenamiento de energía durante la descarga se considera que 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. En la fase acuosa el ion se encuentra solvatado por las moléculas de los solventes orgánicos del electrolito y en la fase sólida se transportan hasta llegar al sitio de reacción en el $LiFePO_4$.

La capacidad de almacenamiento depende de la cantidad de material activo presente en el electrodo, y 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. Asumiendo electro-neutralidad, la concentración de iones litio en cada fase es dependiente de los mecanismos de transporte y el flux de la especie depende del de la operación, carga o descarga. Para este caso, se desprecia el transporte por convección.

Para fines descriptivos la conceptualización del electrodo poroso a diferentes escalas se presenta en la figura 1. Se resalta que los parámetros de transporte se consideran como efectivos, y que existe una resistencia al transporte entre las fases sólidas y líquidas. A diferencia de los modelos que se reportan en la literatura, este modelo no considera la conceptualización de la partícula de material activo como la fase sólida y donde ocurren las resistencias de transporte que limitan el proceso de descarga de las celdas.

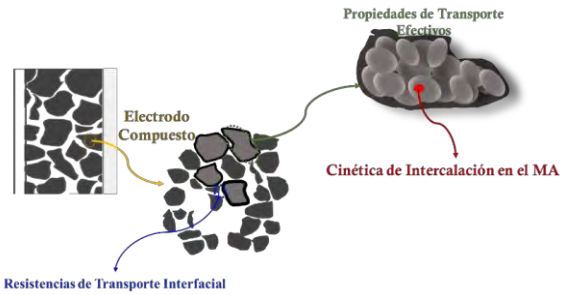


Fig. 1. Conceptualización del electrodo poroso.

Basado en la descripción anterior el modelo que describe el comportamiento electroquímico consiste en un conjunto de ecuaciones diferenciales donde la cinética de intercalación se describe por:

$$\delta_{cell}\frac{dq_{Li^+}}{dt}=c^{\ell}_{Li^+}k_{in}\left(q_{\max}-q_{Li^+}\right)-k_d q_{Li^+} \qquad (1)$$

Donde δ_{cell} es la densidad de material activo en el cátodo, q_{Li^+} los sitios ocupados por los iones litios durante la reacción de intercalación, $C^{\ell}_{Li^+}$ la concentración del ion litio en la fase líquida; k_{in}, k_d las constantes cinéticas de intercalación y des intercalación mismas que están en función del potencial de la celda. Finalmente, $q_{\max}$ es la capacidad máxima de sitios que pueden ser ocupados durante la operación.

Los balances de masa para la fase sólida y líquida consideran las resistencias de transporte entre las fases, el balance de concentración de Li^+ considera además el transporte por difusión y la reacción de intercalación.

$$\frac{\partial c^s_{Li^+}}{\partial t}=D_{eff}\frac{\partial c^s_{Li^+}}{\partial x}+k_g a_s\left(c^{\ell}_{Li^+}-c^s_{Li^+}\right)+\frac{\delta_{cell}}{\varepsilon_s}\frac{dq_{Li^+}}{dt} \qquad (2)$$

$$\frac{\partial c^{\ell}_i}{\partial t}=D_{\ell}\frac{\partial^2 c^{\ell}_i}{\partial x^2}-\zeta k_g a_s\left(c^{\ell}_i-c^s_i\right) \qquad (3)$$

La densidad de corriente para la fase sólida se describe por la Ley de Ohm y se depende estrictamente de la reacción de intercalación por lo que el potencial de la fase sólida se define:

$$i_s=-\sigma_{eff}\nabla\phi_s \qquad (4)$$

Donde:

$$\nabla i_s=F\left[R_{Li^+}\right] \qquad (5)$$

Para un electrolito binario usando la teoría de solución concentrada determina el flux de especies considera las interacciones de todas las especies involucradas y la densidad de corriente superficial debida al movimiento de las especies iónicas se determina por el producto de la constante de Faraday y la sumatoria de los fluxes de dichas especies.

$$i_{\ell}=-\kappa_{eff}\left(\nabla\phi_{\ell}-\frac{2RT(1-t^0_+)}{F}\alpha\nabla\ln c\right) \qquad (6)$$

$$\nabla i_{\ell}=F\varepsilon_{\ell}\left[k_g a_s\left(c^{\ell}_i-c^s_i\right)\right] \qquad (7)$$

Las condiciones iniciales asumen que la concentración de la fase sólida es igual a cero y en la solución electrolítica es igual a concentración del electrolito más el resultado de los iones extraídos de la fase activa durante el proceso de carga. Los potenciales para las fases sólida y líquida se resuelven en estado estacionario por lo que no se requiere condiciones iniciales. Por otro lado, las condiciones de frontera para el sistema de ecuaciones resultante se definen a continuación:

Tabla 1 Condiciones de Frontera

Fase	C.F para electrodo poroso fase sólida compuesta y electrolito binario en solución		
	Eje	*Masa*	*Potencial*
Sólida	x=0	$D_{eff}\frac{\partial^2 c^s_i}{\partial x^2}=0$	$i_{\ell}=I_{app}$
	$x=L_c$	$D_{eff}\frac{\partial^2 c^s_i}{\partial x^2}=0$	$i_c=0$
Solución	x=0	$D_{\ell}\frac{\partial^2 c^{\ell}_i}{\partial x^2}=-\frac{I_{ap}(1-t_+)}{F}$	$\phi_{\ell}=0$
	$x=L_c$	$D_{\ell}\frac{\partial^2 c^{\ell}_i}{\partial x^2}=0$	$i_{\ell}=0$

D. Solución del modelo:

La coordenada espacial del sistema de ecuaciones diferenciales fue discretizada con el método de diferencias finitas. La solución del sistema de ecuaciones no lineales resultante se obtuvo acoplando el método de Runge Kutta de cuarto orden con el método Newton multivariable en código FORTRAN. En la tabla 1 se resumen los parámetros utilizados para el modelo propuesto para un electrodo de 86: 7-7 de composición.

Tabla 2 Parámetros utilizados para la solución del modelo

Símbolo	Parámetros para un electrodo de $LiFePO_4$/C-super p-PVDF (86-7-7)		
	Parámetro	*Valor*	*Unidades*
L_c	Longitud del cátodo	1×10^{-5}	m
L_s	Londitud del separador	6.0×10^{-6}	m
t_+	Número de transporte del Li^+	0.363	
σ_{eff}	Conductividad sólido	9.1×10^{1}	Sm^{-1}
$\kappa_{eff,c}$	Conductividad del electrolito	1.1	Sm^{-1}
ε_{ℓ}	Fracción líquido	0.2	
ρ_{Cell}	Densidad del $LiFePO_4$ en electrodo	968.5[a]	$kg\ m^{-3}$
a_i	Area de contacto interfacial	$3/r_p$	m^{-1}
$q_{\max}$	Sitios totales disponibles	6.3389[a]	$mol\ kg^{-1}$

[a.] En función de la cantidad de material activo

III. Resultados

A. Caracterización electroquímica:

Para las tres composiciones diferentes de la fase sólida del electrodo se presentan las capacidades obtenidas a diferentes velocidades de ciclado en la Figura 2. Durante el primer ciclo las capacidades son similares para una velocidad de 0.1C, con

142 mAh/g, 150 mAh/g y 140 mAh/g para 60:20-20, 86:7-7 y 94:3-3 respectivamente, esta diferencia en la capacidad de almacenamiento se hace más significativa a un mayor número de ciclos. Conforme la velocidad del ciclado aumenta (1C, 5C y 10 C) la capacidad disminuye y los electrodos de composiciones de 60:20-20 y 94:3-3 son los que presentan una capacidad similar a pesar de tener diferentes cantidades de material activo. La composición 86:7-7 muestra una mejor estabilidad, lo anterior se debe a que la composición de tiene una mejor distribución de los aditivos facilitando el transporte del litio a los sitios de reacción y favoreciendo la intercalación de los Li^+ [10].

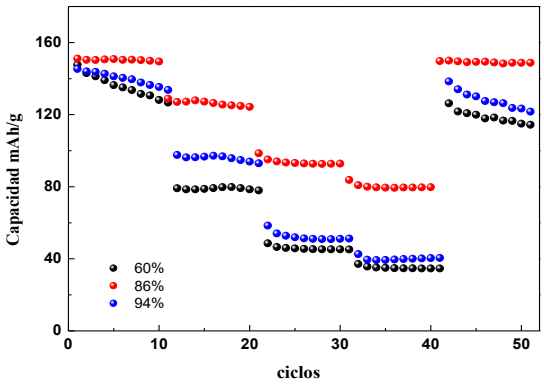


Fig. 2. Capacidad de la celda a diferentes C-Rate; 0.1 C. 1C, 5C y 10 C para tres composiciones diferentes: 60:20-20 negro, 86:7-7 rojo y 94:3-3 azul.

B. Coeficientes de transporte en fase sólida:

Los coeficientes de difusión se determinaron para la etapa final de la descarga en las tres composiciones, para controlar estado de carga de la celda se detuvo el proceso a diferentes potenciales de la celda. Para asegurar el estado estacionario del sistema, antes de aplicar la perturbación EIS se dejó transcurrir tiempo a potencial de circuito abierto entre el punto donde se alcanza el potencial y el de la medición. El tiempo de potencial de circuito abierto necesario para cada punto varía para cada potencial y/o estado de carga de análisis.

Se tomaron los valores de las medianas a bajas frecuencias de los espectros de impedancia y se linealizó la impedancia real con respecto de la raíz cuadrada de las frecuencias para obtener el coeficiente de Warburg. La concentración máxima del $LiFePO_4$ se calculó considerando su densidad y peso molecular, y los coeficientes de difusión se calcularon asumiendo difusión semi-infinita utilizando de acuerdo a la metodología reportada por varios autores [7, 16] para este caso se asume que la concentración del Li^+ cambia con respecto al porcentaje de intercalación.

En la figura 3 se puede observar que los valores de coeficientes de difusión se encuentran en el intervalo reportado por la literatura para electrodos con $LiFePO_4$ [9]. Dichos valores cambian conforme la cantidad de litio intercalado en la estructura del material activo aumenta y son diferentes entre las composiciones del electrodo. Los valores obtenidos para las composiciones de 94:3-3 y 86:7-7 son similares entre sí por lo que se puede asumir que en estas composiciones la respuesta que se observa si depende en gran medida del material activo. Sin embargo, se ve claramente que la composición de 86:7-7 presenta un único cambio del parámetro de transporte mientras que en las otras composiciones se pueden distinguir varios cambios sin tener una tendencia clara en función de la fracción ocupada. Estos resultados demuestran que los parámetros de transporte que se pueden obtener por técnicas electroquímicas son parámetros efectivos. Además si bien es cierto que el transporte por difusión del Li^+ en el material activo limita significativamente, las propiedades dominantes son producto de las interacciones de los materiales activos con los aditivos.

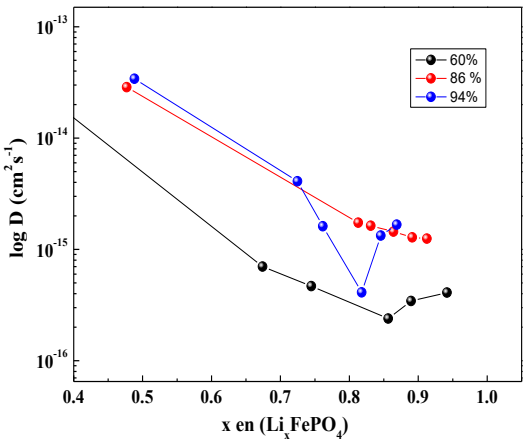


Fig. 3. Coeficientes de difusión para tres composiciones; 60:20-20 negro, 86:7-7 rojo y 94:3-3 azul a diferentes fracciones de Li^+ intercalado.

C. Simulación de la celda 86:7-7:

Basando en los resultados experimentales de los electrodos a diferentes composiciones, la simulación de la celda se realizó para una composición de 86:7-7 considerando la cantidad de material activo en la densidad de la celda y que los parámetros de transporte son efectivos y válidos en la escala del electrodo. La figura 4 compara las predicciones hechas por el modelo para el voltaje de celda en función del tiempo, usando la aproximación cinética de intercalación en los sitios activos con los parámetros reportados en la tabla 2.

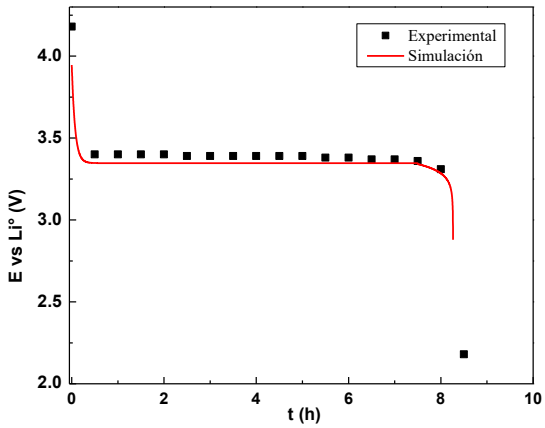


Fig. 4. Descarga de una celda con un electrodo 86:7-7 LiFePO4:PVDF-Csp a una velocidad de 0.1C. Los puntos indican datos experimentales y la línea continua resultados de la simulación.

La etapa final de la curva está sujeta a un cambio de la condicón de frontera dependiente de la fracción de llenado simulando el cambio de los coeficientes de difusión obtenidos experimentalmente. Como se observa en la figura, el ajuste de los ultimos valores de potencial en la descarga no se alcanza esto puede deberse a que los valores de 4.2 y 2.2 V no corresponden con el potencial estándar para el $LiFePO_4$ y estos potenciales solo se alcanzan en la caracterización experimental debido a que son valores establecidos como condiciones de operación.

IV. CONCLUSIONES

La caracterización de los electrodos cambiando la composición permitió elucidar la participación de los aditivos en los parámetros de transporte tomando el coeficiente de difusión como ejemplo. La propuesta para describir la cinética de intercalación como un balance de sitios activos, acoplado a los balances de carga y masa en un modelo pseudo-heterogéneo captura adecuadamente el comportamiento de la celda para una velocidad baja. Los resultados obtenidos demostraron que el modelo que se desarrolló es capaz de describir tomando en cuenta la cantidad de material activo y parámetros de transporte efectivos para el electrodo poroso contrario a la conceptualización de la partícula de los modelos reportados en la literatura.

REFERENCIAS

[1] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, "Li-ion battery materials: present and future," *Mater. Today*, vol. 18, no. 5, pp. 252–264, Jun. 2015.

[2] B. Scrosati and J. Garche, "Lithium batteries: Status, prospects and future," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 9, pp. 2419–2430, May 2010.

[3] Y. Tang, Y. Zhang, W. Li, B. Ma, and X. Chen, "Rational material design for ultrafast rechargeable lithium-ion batteries," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 17, pp. 5926–5940, 2015.

[4] G. E. Blomgren, "The Development and Future of Lithium Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.* , vol. 164, no. 1, pp. A5019–A5025, Jan. 2017.

[5] P. P. Prosini, M. Lisi, D. Zane, and M. Pasquali, "Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO4," *Solid State Ionics*, vol. 148, no. 1–2, pp. 45–51, 2002.

[6] P. P. Prosini, "Modeling the Voltage Profile for LiFePO4 ," *J. Electrochem. Soc.* , vol. 152, no. 10, pp. A1925–A1929, Oct. 2005.

[7] F. Gao and Z. Tang, "Kinetic behavior of LiFePO4/C cathode material for lithium-ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 15, pp. 5071–5075, 2008.

[8] K. Tang, X. Yu, J. Sun, H. Li, and X. Huang, "Kinetic analysis on LiFePO4 thin films by CV, GITT, and EIS," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 13, pp. 4869–4875, 2011.

[9] Santos-Mendoza, V.-A. J, G. I, R.-S. G, and C.-A. C. O, "Revisiting Electrochemical Techniques to Characterize the Solid-State Diffusion Mechanism in Lithium-Ion Batteries," *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 0. 2018.

[10] G. Guzmán, J. Vazquez-Arenas, G. Ramos-Sánchez, M. Bautista-Ramírez, and I. González, "Improved performance of LiFePO4 cathode for Li-ion batteries through percolation studies," *Electrochim. Acta*, vol. 247, pp. 451–459, 2017.

[11] M. Mastali Majdabadi, S. Farhad, M. Farkhondeh, R. A. Fraser, and M. Fowler, "Simplified electrochemical multi-particle model for LiFePO4 cathodes in lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 275, pp. 633–643, 2015.

[12] M. Guo, G. Sikha, and R. E. White, "Single-Particle Model for a Lithium-Ion Cell: Thermal Behavior," *J. Electrochem. Soc.* , vol. 158, no. 2, pp. A122–A132, Jan. 2011.

[13] K. E. Thomas-Alyea, "Modeling Resistive-Reactant and Phase-Change Materials in Battery Electrodes," *ECS Trans.* , vol. 16, no. 13, pp. 155–165, Oct. 2008.

[14] M. Farkhondeh and C. Delacourt, "Mathematical Modeling of Commercial LiFePO4 Electrodes Based on Variable Solid-State Diffusivity," *J. Electrochem. Soc.* , vol. 159, no. 2, pp. A177–A192, Jan. 2011.

[15] M. Farkhondeh *et al.*, "Full-Range Simulation of a Commercial LiFePO4 Electrode Accounting for Bulk and Surface Effects: A Comparative Analysis," *J. Electrochem. Soc.* , vol. 161, no. 3, pp. A201–A212, Jan. 2014.

[16] A.-K. Hjelm and G. Lindbergh, "Experimental and theoretical analysis of LiMn2O4 cathodes for use in rechargeable lithium batteries by electrochemical impedance spectroscopy (EIS)," *Electrochim. Acta*, vol. 47, no. 11, pp. 1747–1759, 2002.

Análisis de cargabilidad para la red de alimentación del Sistema de Transporte Colectivo Metro CDMX

León Aguilar José Matrín
Departamento de Energía
Universidad Autónoma Metropolitana
Ciudad de México, México
martinillo1108@gmail.com

Toledo Toledo Fernando
Departamento de Energía
Universidad Autónoma Metropolitana
Ciudad de México, México
ftoledo2@azc.uam.mx

Rosas Villanueva Ignacio
Departamento de Energía
Universidad Autónoma Metropolitana
Ciudad de México, México
ignacho1854@hotmail.com

***Resumen*— El proyecto computacional de análisis de flujos de potencia en el sistema de tracción del STC Metro México determina los flujos de potencia en los elementos del sistema de alimentación conforme se va moviendo la carga (en todos los instantes). La carga es variable, dependiendo de las condiciones operativas de los trenes y escenarios en los que se encuentren. De esta manera se hace la analogía que el estudio de flujos es una fotografía del sistema, mientras que el algoritmo propuesto es una película del mismo.**

El análisis es importante debido a que en términos prácticos el adecuado funcionamiento del STC Metro depende prioritariamente del voltaje aplicado a todos los motores de los trenes.
Con los resultados obtenidos se determinan las políticas operativas de adecuación de voltajes y se definirán estrategias operativas.

Keywords — 1.-Flujos de potencia, 2.-Sistemas de tracción, 3.-Carga dinámica

I. INTRODUCCIÓN.

Dentro de la sociedad actual, el transporte público, y en especial el sistema metropolitano de las grandes ciudades del mundo, ha alcanzado gran importancia. Se deben cubrir las necesidades de los usuarios de trasladarse rápida y eficientemente desde sus hogares a sus distintos lugares de trabajo. Las distancias en general pueden significar varias decenas de kilómetros como en el caso de la CDMX. Las necesidades arriba mencionadas se ven amenazadas si en las vías, tanto elevadas como subterráneas, existen congestiones de trenes. Las causas de estas últimas pueden ser muy diversas.
El Sistema de Transporte Colectivo (STC) Metro de la ciudad de México el más eficiente medio de transporte, considerado por toda la población como una excelente opción. Sin embargo, se han evidenciado deficiencias y problemas en su servicio debido a: la demanda de usuarios que se ha incrementado.
El STC es vital en la ciudad de México, el suministro de su energía que resulta indeficiente aun si se realiza a través de un anillo de corriente alterna (CA) y en puestos de rectificación. La convierten en corriente directa (CD) para alimentar el equipo de tracción (trenes). El parque de trenes de STC metro es de alrededor de 400 unidades, los cuales en su mayoría utilizan motores de corriente directa (CD) como sistema de propulsión.
En los diferentes sistemas de transporte eléctrico masivo alrededor del mundo las redes de CD empleadas para el suministro de energía utilizan niveles de tensión que están entre los 600 y los 1500 V_{CD} para líneas con longitudes inferiores a los 100 km.
Es de particular importancia hacer un análisis sobre la operación de los trenes, para garantizar el adecuado funcionamiento de los trenes que conforman el sistema, se deben conocer los parámetros de tensión-corriente, calculando los niveles de voltaje aplicado a cada uno de los motores ya que tener un voltaje adecuado es la premisa para un buen funcionamiento.

II. INFORMACIÓN BÁSICA DEL PROYECTO

A. Planteamiento del problema

En el STC Metro el comportamiento de los voltajes aplicados a los motores que conforman sus trenes depende de la condición operativa del motor y de las características de la red, es necesario para garantizar las condiciones de aplicación de un voltaje adecuado, dos parámetros; la parametrización de las condiciones operativas (cuando arranca, cuando frena o cuando está a una velocidad constante) y los parámetros de la red. Es necesario conocer los parámetros de la red y hacer un modelo dinámico que nos permita saber cuál es el comportamiento ante las diferentes condiciones operativas, una red de tracción a diferencia de una red eléctrica tiene variaciones de carga, pero la diferencia importante es que esas variaciones de carga son mucho más severas que a una red convencional, por ejemplo, en la red convencional se conecta o se desconecta una carga, pero en esta red se conecta la carga cuando arranca, cuando está rodando y es diferente la condición de carga. A esto se le conoce como dinámica de cambio. Normalmente de lo que se conoce la red se divide en tramos que tiene dos soportes de voltaje. Entonces lo que se va a analizar es; que tanta demanda produce el manejo de un numero definido de trenes en ese

tramo. El poder determinar esas condiciones o el comportamiento se llama análisis de cargabilidad.

La cargabilidad es la más importante, así se podrá saber qué tanto se puede cargar de más de lo que ya está y cuanto más soporta, para el sistema operativo o a la logística operativa es importante saber cómo se encuentra la red, si está cerca de sus límites, si tiene reservas, es el tipo de cosas para lo cual hace falta un modelo matemático que nos permita analizar el comportamiento de los parámetros eléctricos de la red, porque el cumplimiento adecuado de las condiciones de estos parámetros garantizará el buen funcionamiento del tren, el objetivo de este trabajo es determinar las condiciones de operación impuestas al sistema de alimentación para el equipo de tracción del metro de la ciudad de México.

B. Justificación

Es de interés sobresaltar la repercusión del Servicio de Transporte Colectivo Metro (STC Metro) en la sociedad, debido al incremento de demanda de transporte urbano y ser el servicio que cumple con las características óptimas ideales de ser rápido, seguro, eficiente y no contaminante.

Actualmente el STC México tiene modernos Puestos Centrales de Control (PCC), donde se toman decisiones importantes en la circulación de los trenes. Posterior a esto, se cuenta con una serie de mantenimiento preventivo y correctivo en los trenes que circulan, instalaciones, vías y equipos, para garantizar su eficiencia al máximo y rendimiento. Todo esto se deriva de normas de seguridad que permiten brindar un nivel alto de servicio.

Adicionalmente es necesario conocer todas las características que hacen que funcione adecuadamente el STC México, así como los disturbios que producen fallas. Para su correcto funcionamiento y evitar presencia de fallas en el sistema y equipos; es necesario conocer todas las características del sistema de alimentación para el equipo de tracción eléctrica.

En el sistema de alimentación hay un control de voltaje en los dos nodos del tramo (subestaciones de rectificación). En los tramos, la carga es variable debido a que el tren puede ir a diferentes condiciones de carga y también es variable en el tiempo debido a que cuando el tren arranca demanda mucha potencia y conforme va acelerando va demandando menos. A esto le tenemos que sumar que la carga se va desplazando, entonces, la distribución de contribución de cada uno de los nodos de soporte de voltaje es diferente [6].

De los modelos analizados, hay algunos que por su nombre parecen resolver nuestra problemática propuesta, sin embargo, cabe hacer notar que ninguno de los trabajos descritos hace un análisis de la distribución dinámica de las cargas en el tramo. El análisis es importante debido a que en términos prácticos el adecuado funcionamiento de todo el STC México depende prioritariamente del voltaje que se les aplique a los motores de los trenes [7]. Es factible la problemática del sistema mediante técnicas conocidas de flujos de carga, en donde se determinan los voltajes nodales y los flujos de potencia del sistema. Para este estudio se debe considerar que son flujos en corriente continua y que la posición de las cargas es variable.

El análisis de flujos de potencia en el sistema de distribución para el equipo de tracción del STC México determina la cargabilidad dinámica en el sistema, el cual presenta cambios permanentes dependiendo de las condiciones y escenarios en el que se encuentre, es decir, que los flujos de potencia dependen de sus estados de operación. También se especifican los límites de cargabilidad en cuanto a los aumentos de potencia transmitida para no operar en regiones cercanas a sus límites térmicos o de estabilidad de los equipos. El estudio involucra proponer y seleccionar la óptima o mejor configuración de flujo, garantizando con esto la operación confiable del sistema y aumentar su eficiencia.

Para el desarrollo del análisis se obtendrán los modelos de representación de los componentes de la red de distribución del equipo de tracción para obtener un circuito eléctrico equivalente. Posteriormente se empleará el modelo de parámetros distribuidos para modelar la carga que se va a distribuir en distintos puntos, después se modificaran los modelos clásicos de flujos de potencia para que permitan calcular las relaciones tensión-corriente en cualquier punto con cargas dinámicas por parte del equipo motriz.

Debido a la complejidad del sistema de distribución del equipo de tracción basada en aspectos como número de elementos (subestaciones con rectificadores, motores, freno reostático o recuperativo, etc.), parámetros a controlar, puntos de alimentación, distribución de la carga en distintos puntos, tamaño físico, etc., se emplearán herramientas computacionales como algoritmos de flujos de potencia y lenguajes de programación (Fortran).

C. Objetivos

1) Objetivo general

Determinar las condiciones de operación impuestas al sistema de alimentación para el equipo de tracción del STC Metro de la ciudad de México.

2) Objetivos específicos

- Realizar un modelo de representación de los componentes de la red de distribución para el equipo de tracción del metro de la ciudad de México.
- Desarrollar un modelo computacional para el cálculo de flujos de potencia con corriente directa donde se consideran los parámetros distribuidos de los elementos de distribución y el manejo de cargas dinámicas por parte del equipo motriz.
- Aplicar el modelo computacional al caso específico de la línea 12 del metro de la Ciudad de México.
- Proponer mejoras en las estrategias de operación enfocadas al aumento de la eficiencia del sistema.

III. DESCRICPCIÓN TÉCNICA DE LA RED DE ALIMENTACIÓN STC METRO LÍNEA 12.

Alimentación eléctrica de la Línea 12

La Línea 12 es alimentada mediante la ampliación de la subestación de alta tensión SEAT Estrella cuya función es la producción y distribución de energía a la línea 8 existente

(Garibaldi - Constitución de 1917). Esta transforma la tensión eléctrica de 230 KV proveniente de la Comisión Federal de Electricidad a 23 KV para alimentación de los transformadores de media tensión (TMT). A partir de dichos transformadores, la sección eléctrica de media tensión de la Línea 12 se pueden dividir en dos subsecciones:
_ Subestaciones de alumbrado y fuerza (SAF).
_ Subestaciones de rectificación (SR).

Subestaciones de Rectificación
Las SR tienen por objeto la producción y distribución de la energía de tracción de los trenes. Su función es transformar la tensión eléctrica de 23 KV CA que proviene de la SEAT Estrella a través de los buses de tracción en una tensión de 1500 VCC y distribuirla por medio de un sistema de catenaria para la alimentación de los motores de trenes. En total son 15 SR, 14 de ellas distribuidas a lo largo de la vía y una en los Talleres de Tláhuac. Las configuraciones en las que están dispuestas son:

- Ocho SR's en arreglo con dos disyuntores de vía (DVx, DVy)
- Seis SR's en arreglo T con un disyuntor de via (DVx)

Es conveniente señalar que la línea dispone de más disyuntores en Talleres (DT's) y vías Secundarias (DVS) y que las estaciones que no cuentan con SR asociada son: Zapotitlán, San Lorenzo Tezonco, Lomas Estrella, Eje Central, Zapata e Insurgentes Sur.

Catenaria utilizada
En cuanto a la catenaria, en la Línea 12 se consideraron dos soluciones:

- Catenaria rígida. Aplicada en la sección de túnel que va desde la inter-estación Culhuacán - Atlalilco hasta la terminal Mixcoac
- Catenaria convencional. Instalada en vías principales desde Culhuacán – Atlalilco hasta la terminal Tláhuac.

Ambas catenarias están diseñadas para desarrollar velocidades de material rodante de
hasta 120 km/h.

Material rodante utilizado
El material rodante de la Línea 12 FE-10 está compuesto por trenes bidireccionales y articulados
que cuentan con
_ 7 carros por tren en configuración \FR - FN - FN - FN - FN - FN - FR"
_ 10 bogies1: 2 por cada carro FN
_ 10 fuentes VVVF: 1 por cada bogie
_ 20 motores eléctricos: 2 por cada bogie y fuente VVVF
_ 5 pantógrafos con tensión nominal de 1500 VCC: 1 en cada carro FN.
Cada tren cuenta con una capacidad máxima para transportar 2234 personas.
La línea 12 contiene 20 estaciones y 14 subestaciones de rectificación para la tracción. En cada subestación de rectificación hay un transformador con potencia de 4.4 MVA y un rectificador extraíble con potencia de 4 MW. Dicho rectificador transforma la corriente alterna proveniente del transformador en corriente directa. Al ser corriente directa se tiene el polo positivo que alimenta la línea aérea de contacto (catenaria) y polo negativo en donde se va la corriente de retorno. El rectificador alimenta las dos direcciones de los trenes (ida y de regreso). Las subestaciones de rectificación tienen una distancia de separación entre ellas no mayor a 3 km y no hay más de dos estaciones en los tramos de una subestación a otra. La distribución típica de las SR es repetitiva cada una, lo único que cambia son las distancias de las estaciones y de las SR. El diagrama simplificado de las SR del STC Metro línea 12 se muestra en la Figura 1. En la misma se omiten los sistemas de protección (interruptores de potencia, seccionadores, disyuntores, etc.).

Figura 1 - Diagrama de tracción línea 12 STC Metro

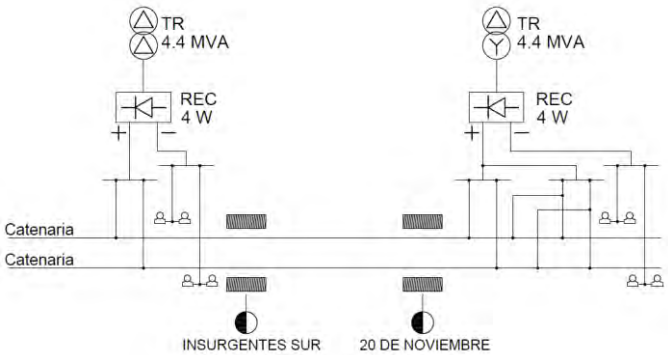
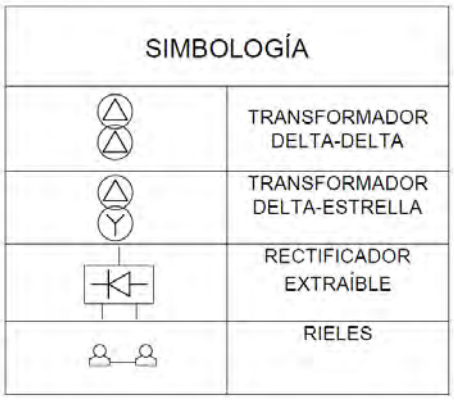


Tabla 1 - Simbología del diagrama de tracción línea 12 STC Metro.



Tiene una longitud de 140 m ,cuenta con 4 motes por vagón de tracción de 155 kW. La energía generada durante el frenado eléctrico (regenerativo más reostático) se suministra a la red de alimentación del sistema de tracción y es de al menos el 40% respecto a la energía consumida en la fase de tracción bajo carga normal, dependiendo de los otros tipos de carga (nominal y sobrecarga excepcional) el porcentaje de energía generada durante el frenado eléctrico cambia. La potencia

nominal demandada por el sistema de tracción del tren es de 3.1 MW.

IV. MÉTODOLOGIA.

Para dar solución al problema de los flujos de potencia del sistema que es en CD, se recomienda utilizar el método de GAUSS-SEIDEL. Se probó el método para saber si es funcional y se determinó que si funciona. Este método permite encontrar la solución de un sistema de "n" ecuaciones con "n incógnitas". Es un método iterativo, es decir, que debe aplicarse recursivamente hasta encontrar una solución adecuada o con un error considerablemente pequeño.

En cada iteración se obtiene una solución posible con un error determinado, a medida que se aplica nuevamente el método, la solución puede ser más precisa, entonces se dice que el sistema converge, pero si al aplicar el método reiteradas veces la solución tiene un error cada vez mayor, entonces se dice que el sistema no converge y no se puede resolver el sistema de ecuaciones por este método.

Este método soluciona el problema de flujos asignando voltajes a todos los buses excepto al compensador.

A. *Ecucaciones*

Las ecuaciones que rigen este método en corriente alterna CA son:

Parámetros auxiliares:

$$K_{Lp} = \frac{P_p - jQ_p}{Y_{pp}} \quad (1)$$

$$YL_{pq} = \frac{Y_{pq}}{Y_{pp}} \quad (2)$$

Ecuación para la obtención de voltajes:

$$E_p^{(k+1)} = \frac{KL_p}{(E_p^{\,k})^*} - \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq p}}^{n} YL_{pq} E_q^{\,k} \quad p = 1, n \quad (3)$$

Cambio en el voltaje:

$$\Delta E_p^{(k+1)} = E_p^{(k+1)} - E_p^{\,k} \quad (4)$$

El valor acelerado:

$$E_p^{(k+1)}{}_{acelerado} = E_p^{\,k} + \alpha E_p^{(k+1)} \quad (5)$$

La técnica del método para la solución del problema se diferencia de los otros métodos (NEWTON-RAPHSON, SEQUENTIAL LINEAR POWER FLOW, etc.) únicamente en la forma en que son calculados los voltajes, dado que una vez que son obtenidos éstos, invariablemente se utilizan las ecuaciones de flujos de potencia:

Potencia del bus p al q:

$$P_{pq} - Q_{pq} = (E_p)^*(E_p - E_q)y_{pq} + E_p{}^* E_p \frac{y'_{pq}}{2} \quad (6)$$

Donde:

P_{pq} Potencia real fluyendo del bus p al bus q.

Q_{pq} Potencia reactiva fluyendo del bus p al bus q.

Para la potencia del bus q al p:

$$P_{qp} - Q_{qp} = (E_q)^*(E_q - E_p)y_{pq} + E_q{}^* E_q \frac{y'_{pq}}{2} \quad (7)$$

Las pérdidas de potencia del nodo p a q son la suma algebraica de los flujos de potencia determinados por las ecuaciones (6) y (7).

En el método empleado se realizarán modificaciones en el diagrama y en las ecuaciones descritas anteriormente debido a que los flujos de potencia que se calcularán son con corriente directa (CD).

Las ecuaciones modificadas son las siguientes

Parámetros auxiliares:

$$K_{Lp} = \frac{P_p}{Y_{pp}} \quad (1)$$

(1)

$$YL_{pq} = \frac{Y_{pq}}{Y_{pp}} \quad (2)$$

Ecuación para la obtención de voltajes:

$$E_p^{(k+1)} = \frac{KL_p}{(E_p^{\,k})^*} - \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq p}}^{n} YL_{pq} E_q^{\,k} \quad p = 1, n \quad (3)$$

Cambio en el voltaje:

$$\Delta E_p^{(k+1)} = E_p^{(k+1)} - E_p^{\,k} \quad (4)$$

El valor acelerado:

$$E_p^{(k+1)}{}_{acelerado} = E_p^{\,k} + \alpha E_p^{(k+1)} \quad (5)$$

La técnica del método para la solución del problema se diferencia de los otros métodos (NEWTON-RAPHSON, SEQUENTIAL LINEAR POWER FLOW, etc.) únicamente en la forma en que son calculados los voltajes, dado que una vez que son obtenidos éstos, invariablemente se utilizan las ecuaciones de flujos de potencia:

Potencia del bus p al q:

$$P_{pq} = (E_p)^*(E_p - E_q)y_{pq} \qquad (6)$$

Donde:

P_{pq} Potencia real fluyendo del bus p al bus q.

Para la potencia del bus q al p:

$$P_{qp} = (E_q)^*(E_q - E_p)y_{pq} \qquad (7)$$

Las pérdidas de potencia del nodo p a q son la suma algebraica de los flujos de potencia determinados por las ecuaciones (5) y (6).

Estas adecuaciones se hicieron debido a que los conceptos de flujos de potencia en una red de corriente directa son diferentes en una red de corriente alterna. En un enlace de corriente alterna hay dos tipos de flujos, potencia activa y potencia reactiva. En el caso de corriente directa, solo hay potencia activa porque no existe diferencia angular entre tensiones.

V. ALGORITMO COMPUTACIONAL

Se desarrolló en lenguaje Visual Fortran, el compilador empleado fue el Intel Parallel Studio XE (2018), con el integrador Microsoft Visual Studio 2019. Este programa realiza el estudio de flujos de potencia por el método de Gauss-Seidel, considerando dos tipos de nodos: slack y generación-carga. La figura 1 muestra el diagrama de flujo simplificado.

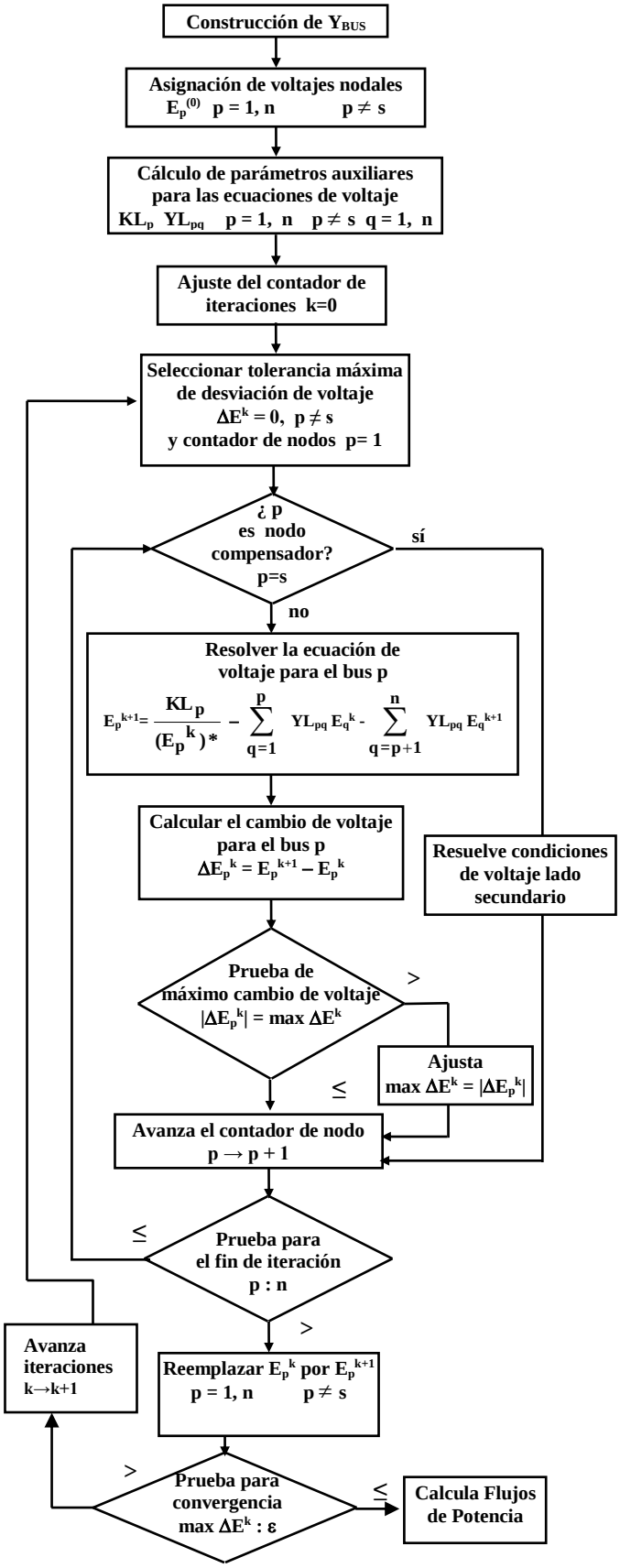


Figura 7. Diagrama de flujo del programa para cálculo de flujos de potencia en CD

VI. MODELOS DE REPRESENTACIÓN

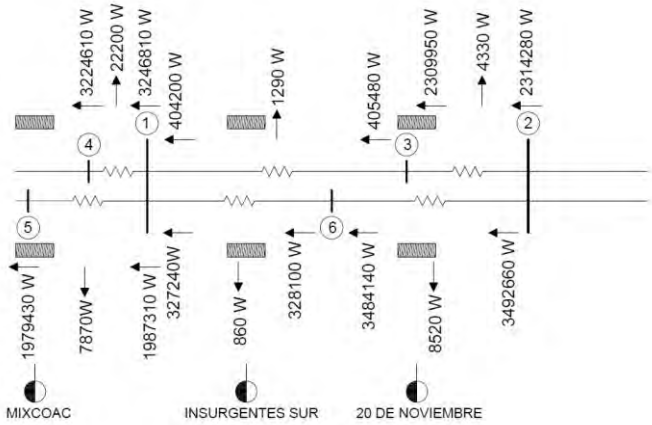
Se asume que se para los trenes de uno y otro lado en este primer modelo se asume que los intervalos de arranque y paro debido a que todos los trenes están en serie la condición de que arranca uno arrancan los demás (Es importante porque es la más severa y representa la carga máxima)

Se consideran los escenarios que pueden ocurrirse en el trayecto de un tren (arranque, velocidad constante, frenado).

CASO 1 (frenado)

Voltajes calculados

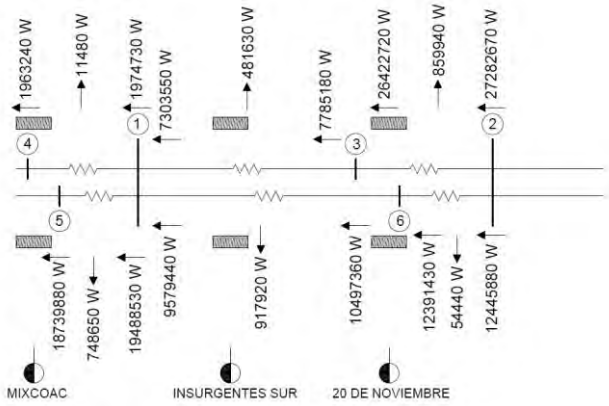
Voltaje en el NODO 1 =	1492.43985 V
Voltaje en el NODO 2 =	1500 V
Voltaje en el NODO 3 =	1497.19305 V
Voltaje en el NODO 4 =	1482.2373 V
Voltaje en el NODO 5 =	1486.5261 V
Voltaje en el NODO 6 =	1496.34255 V



CASO 2 (arranque)

Voltajes calculados

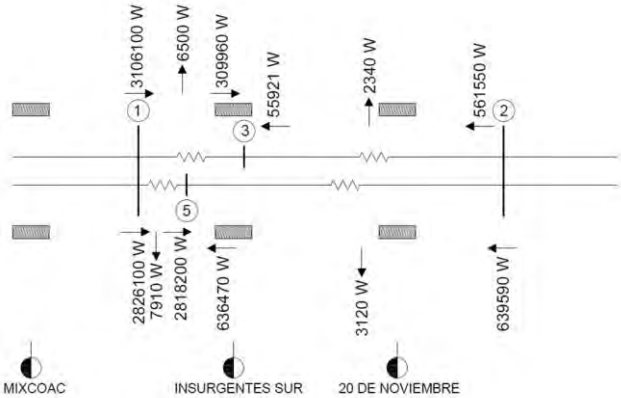
Voltaje en el NODO 1 =	1362.8481 V
Voltaje en el NODO 2 =	1500 V
Voltaje en el NODO 3 =	1452.7203 V
Voltaje en el NODO 4 =	1354.92255 V
Voltaje en el NODO 5 =	1310.49465 V
Voltaje en el NODO 6 =	1493.43885V



Caso 3 (velocidad constante)

Voltajes calculados

Voltaje en el NODO 1 =	1496.8737 V
Voltaje en el NODO 2 =	1500 V
Voltaje en el NODO 3 =	1493.74275 V
Voltaje en el NODO 5 =	1492.6866 V



Conclusiones

Se realizó pruebas con un programa validado para flujos de potencia con los cuales se obtuvieron los flujos y voltajes, pero fue para ciertos casos dentro de un modelo de dos subestaciones de rectificación que abarcan dos estaciones y los trenes correspondientes.

Cuando se realice el estudio, se podrá concluir que el diseño de electrificación que se propondrá cumplirá con los requerimientos especificados por normativa en cuanto a mínima tensión en catenaria, sobrecarga en subestaciones rectificadoras y máxima tensión entre riel y tierra, tanto para condiciones normales de explotación (todas las subestaciones rectificadoras en servicio) como para las condiciones degradadas de explotación consideradas (falla de cualquiera de las subestaciones rectificadoras).

Referencias

[1] (2009) Chuquén R. M., Ríos Mesías M. A. Ramos-López G. A., Quintero-Restrepo E. "Sistemas de alimentación eléctrica a sistemas de transporte masivo tipo metro." https://revistas.javeriana.edu.co/index.php/iyu/article/view/965

[2] (2011) Fernández H. "Análisis mediante simulación del sistema de tracción instalado en el Metro de Caracas (Línea III)".

https://www.researchgate.net/publication/283053639_Analisis_mediante_simulacion_del_sistema_de_traccion_instalado_en_el_Metro_de_Caracas_Linea_III

[3] (2018), Longas Sánchez D. "Electrificación de un sistema férreo en Colombia"

https://repository.upb.edu.co/handle/20.500.11912/4187

[4] (2013), Flores Moreno J., Martínez Romero J. J.

"Propuesta de mejora del sistema de tracción-frenado para el elemento mp-68 del STC Metro"

https://tesis.ipn.mx/handle/123456789/13861

[5] (2016) Sáez AlegreJ." Modelado y simulación de un Sistema de tracción ferroviaria en corriente continua.".

https://e-archivo.uc3m.es/handle/10016/27220

[6] (2013), Cesar Quevedo Galvan, Gregory Narce. "Estudio de simulación de tracción". Disponible en:

http://www.sct.gob.mx/fileadmin/DireccionesGrales/DGTFM/Proyectos_Pasajeros/Tren-Guadalajara/Proyecto_Ejecutivo_L3_Guadal/10_9_124.pdf

[7] Roberto Faure Benito, "La tracción eléctrica en la alta velocidad ferroviaria (A.V.F.)", COLEGIO DE INGENIEROS DE CAMINOS, CANALES Y PUERTOS, 2004, Cap. 2, 3 y 4.

[8] Características de un sistema eléctrico de transporte masivo con tranvías, 2011 [consulta 5-05-2016]. Disponible en:

http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0123-21262011000100006

[9] YOUNG FREEDMAN, SEARS ZERMANSKY. FÍSICA UNIVERSITARIA Volumen 1. Decimosegunda edición.

[10] Toledo Toledo Fernando. "ANALISIS DE SISTEMAS DE POTENCIA. ALGORITMOS Y PROGRAMAS COMPUTACIONALES", Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, 2001, Cap. 4.

[11] ANEXO TÉCNICO DEL ANEXO "2", ESPECIFICACIONES TÉCNICO FUNCIONALES PARA LA FABRICACIÓN DE UN LOTE DE 30 TRENES FÉRREOS QUE CIRCULARÁN EN LA LÍNEA 12 DEL METRO DE LA CIUDAD MÉXICO.

Diseño, construcción y evaluación de un concentrador de canal parabólico para aplicarlo a ciclo rankine orgánico

C. Marnay López Martínez, Irma Paz Hernández Rosales, Jackeline Lizzeta Arvizu Gómez
Posgrado en Ciencias Biológico Agropecuarias, Unidad Académica de Ciencias Básicas e Ingenierías
Universidad Autónoma de Nayarit
Tepic, México
marnay.l7@gmail.com,
paz.rosales@gmail.com,
lizzeta28@gmail.com

Rosario de Jesús García Chávez, Heidi I.Villafan Vidales
Centro de Investigación en Electroquimica
Queretaro, México
Instituto de Energías Renovables
Universidad Autónoma de México
Temixco-México
rdejesusgarciac@gmail.com,
hivv@ier.unam.mx

Resumen— México tiene un enorme potencial en el desarrollo de energía solar, sobre todo en la parte del noroeste de México. La energía solar se puede aprovechar de muchas formas, de entre ellas, la concentración solar de media temperatura ofrece soluciones técnica y económicamente factibles como para calor de proceso industrial. Entre las tecnologías de concentración, el Concentrador de Canal Parabólico (CCP) permite obtener temperaturas de entre 60ºC-400ºC, y pueden ser utilizadas para activar una turbina o un proceso de pasteurización.

Este proyecto tiene como objetivos principales el diseño, la construcción y evaluación de un dispositivo CCP para concentración solar, que consta de dos estructuras CCP conformadas por estructura parabólica; la cual sostiene a la lámina reflectora y al tubo absorbedor, y la estructura base que soporta la estructura parabólica. La geometría empleada para reflejar los rayos solares hacia el receptor, es decir la geometría del CCP, es una parte medular de este trabajo. De esto depende la relación de concentración del sistema y el máximo aprovechamiento de la energía solar. Esto se realizó mediante la ayuda del software de análisis de trazado de rayos SolTrace. Con la geometría optima de la estructura parabólica de este sistema, se diseñó el CCP, esto se realizó con la ayuda del software de diseño mecánico Solid EDGE. En paralelo se eligió la lámina reflectora del concentrador de canal parabólico. Con el diseño y los planos de fabricación se procedió a la construcción del CCP de 0.272m de altura focal, 1.088m de abertura y ángulo de borde de 90º. Se eligió acero al carbón como estructura base por su buena relación resistencia-peso, y una lámina reflectora de aluminio anodizado con 90% de reflectividad sostenida en un conjunto de cuatro perfiles parabólicos de aluminio 6061-T6 (estructura parabólica). Conociendo esta información se calculó la eficiencia óptica del dispositivo obteniendo un 36.9 %.

Con el dispositivo construido se realizaron pruebas de campo del concentrador en el campus de la Universidad Autónoma de Nayarit, donde fue posible medir temperaturas, flujo y condiciones meteorológicas a partir de las cuales se estimó mediante un modelo de transferencia de calor, la eficiencia teórica y experimental del dispositivo, resultando 26.43% para la eficiencia teórica y 29% para la experimental.

Keywords— Absorbancia, Fluido Térmico, Coeficiente de perdidas, Factor de remoción.

I. INTRODUCCIÓN

Los sistemas termosolares son tecnologías diseñadas para convertir la radiación solar en calor, transfiriendo ese calor a un fluido permitiendo su aprovechamiento para actividades productivas del sector energético o generación eléctrica. Existen básicamente 3 clasificaciones de estos sistemas: baja, media y alta temperatura [1]. La tabla 1 muestra el rango de temperaturas, las tecnologías y la aplicación que tienen cada una de estas clasificaciones.

Tabla 1: Clasificación de sistemas termosolares [2].

Clasificación	Temperatura alcanzada	Tecnologías	Aplicación
Baja	<60°C	Tubos evacuados, Planos y De Alberca	Sector residencial
Media	60-400°C	Concentrador de canal parabólico y Fresnel	Sector industrial
Alta	>400°C	Disco parabólico y Torre central	Sector red eléctrica

En el corto plazo, el calentamiento solar para procesos industriales será ampliamente utilizado para procesos de baja temperatura, oscilando entre 20ºC y 100ºC. Con el desarrollo tecnológico y el incremento del número de aplicaciones de mediana temperatura, se volverá factible dentro del mercado [3]. En varios sectores industriales específicos, tales como comida, vino y bebidas, equipo de transporte, maquinaria, textiles, y pulpa y papel, la cuota de la demanda de calor a baja y media temperatura (debajo de los 250ºC) es alrededor de 60% [4]. Dentro de este rango de temperatura la demanda de calor por calentamiento solar puede proveer una significativa oportunidad para la contribución solar a los requerimientos industriales de energía. Una substancial oportunidad para los sistemas térmicos solares también existe en la industria química y en los procesos de lavado.

La tecnología de CCP consta de una estructura en forma parabólica que sostiene una lámina reflectora (comúnmente se utilizan espejos o películas de aluminio) que refleja y concentra la luz solar sobre su línea focal [5], [6]. En dicha línea focal está situado el receptor tubular metálico (cubierto por una película óptica de alta absorbancia y baja emisividad [7]), dentro del cual se hace circular un fluido térmico (éste puede ser aceite sintético, agua, sales fundidas o gas presurizado [8]) a lo largo de la línea focal del canal parabólico que capta la radiación solar directa. El fluido térmico eleva su temperatura, transformando la radiación solar concentrada en energía térmica (ver figura 1) [9], [10]. A ésta tecnología la conforma también un mecanismo de seguimiento que permite realizar el rastreo del sol en ángulo acimutal (movimiento de este a oeste) o en elevación (movimiento norte- sur), dependiendo de la configuración y orientación de los concentradores [11]. En este sentido, los sistemas termosolares de CCP han aumentado en los últimos años y se han desarrollado diferentes tipos de dispositivos cuyas aplicaciones requieren materiales, fluidos y elementos de buen desempeño y accesibles para que puedan ser considerados para conseguir eficiencias aceptables. Estudios han determinado óptimo el uso de láminas de aluminio anodizado como lámina reflectora, tubos de cobre cubiertos con una película de pintura epóxica como tubo receptor y agua como fluido térmico [12], [13], [14], [15].

Por tal motivo, este trabajo se enfoca en el diseño de un dispositivo de concentrador CCP de alta eficiencia con un sistema electromecánico de seguimiento solar norte-sur, que por muchas razones conviene considerar como una nueva alternativa: está ubicado a nivel de piso para concentrar la radiación en una lámina reflectora a una altura específica, su estructura parabólica es desarmable, lo que facilita su mantenimiento e intervención por separado, su sistema de seguimiento (norte-sur) consume muy poca energía en el seguimiento de la trayectoria del sol, su configuración estructural es simple y no involucra procesos de fabricación especializados, lo que permita aumentar la rentabilidad de servicio y una disminución del consumo de combustibles fósiles y, con esto a la disminución de gases de efecto invernadero durante los procesos industriales.

II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para el diseño del prototipo se inició con la recopilación de los antecedentes generales sobre el estado del arte de las tecnologías termosolares de media temperatura fabricadas en México y la región. También se revisó la distribución de la intensidad de la radiación solar en México y la región. Posteriormente se inició con el diseño óptico y geométrico del prototipo para el concentrador de canal parabólico de manera teórico-simulado que nos permitió definir las partes, el tamaño y la intensidad de radiación térmica que puede generar este prototipo, para luego definir la construcción del concentrador de canal parabólico de acuerdo con los resultados simulados obtenidos, así como el diseño de la instalación hidráulica requerida para el sistema. Después se continuo con la integración de la instrumentación del sistema termo solar CCP y por último la evaluación teórica-experimental del sistema.

III. RESULTADOS

A. Diseño óptico y geométrico

Con base a estudios previos reportados en la literatura [12], [13], [14], [15], se consideraron como componentes de la tecnología de CCP: una lámina de aluminio anodizado marca ALANOD MIRO-SUNWEATHERPROOF REFLECTIVE 90 de 1.25x2.44m con espesor de 0.5mm, un tubo receptor de cobre 1” calibre 12, cubierto con una película de pintura epóxica negra, agua como fluido térmico y un sistema de seguimiento solar electromecánico con trayectoria norte-sur.

Conociendo el tamaño de la lámina reflectante y el tubo receptor, se realizó el diseño óptico de 11 configuraciones distintas (previamente calculadas mediante un código de programación en el software MATLAB a partir de las ecuaciones paramétricas de diseño [16]) de CCP mediante el análisis de trazado de rayos que consiste en hacer incidir cierto número de rayos en la lámina reflectora y rastrea cuántos de ellos inciden en el tubo receptor, esto en software SolTrace. Como resultado de dicho análisis se obtuvieron mapas de flujo) de la lámina reflectora y del tubo concentrador flujo (ver la figura 1 y 2), de los que sobresalió que a una altura focal de 0.272m se obtiene la mayor concentración de rayos absorbidos por el tubo receptor. Por lo que la tabla 2 muestra los parámetros de diseño del CCP con mejor configuración, es decir, con altura focal de 0.272m.

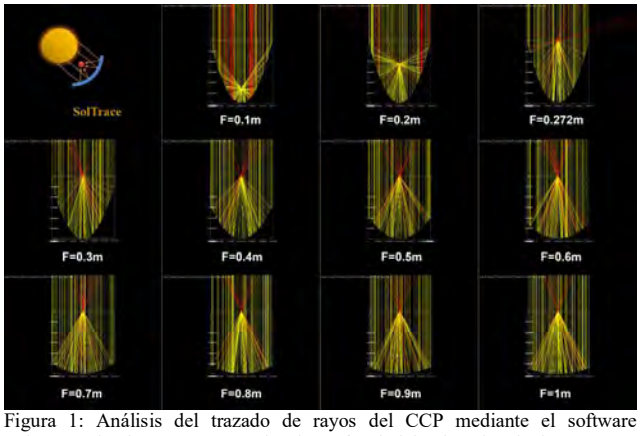


Figura 1: Análisis del trazado de rayos del CCP mediante el software SolTrace, donde F representa la altura focal del tubo absorbedor. Fuente: Propia.

Conociendo los materiales y los parámetros de diseño del CCP determinados en el análisis del trazado de rayos se realizó, mediante el software Solid EDGE, el diseño mecánico de la estructura CCP. Como resultado del diseño mecánico se obtuvieron los planos CAD de un dispositivo de CCP conformado por una estructura parabólica de aluminio 6161-T6 y una estructura base de perfil tubular rectangular (PTR) de 1x1” cedula 14, unidas mediante un eje de tubo de acero al carbón de 2 1/2” (ver figura 3).

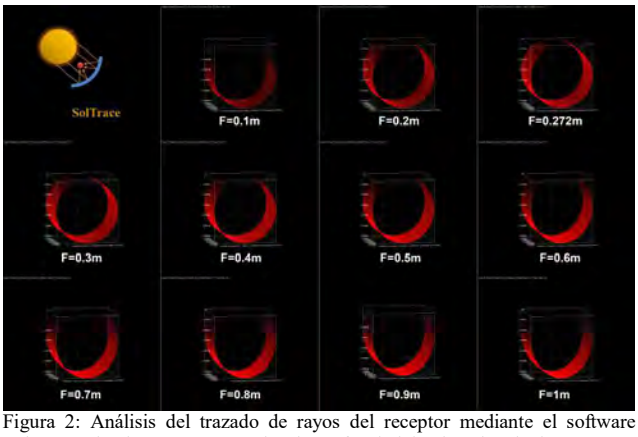


Figura 2: Análisis del trazado de rayos del receptor mediante el software SolTrace, donde F representa la altura focal del tubo absorbedor. Fuente: Propia.

Tabla 2: Parámetros de diseño del CCP

Parámetro	Símbolo	Valor
Altura focal [m]	f	0.2720
Abertura [m]	W_a	1.0888
Angulo de borde [°]	ϕ_r	90
Radio local [m]	R_l	0.5444
Área de abertura [m^2]	A_a	5.3135
Diámetro del receptor [m]	D_i	0.0254
Radio del receptor [m]	R_i	0.0127
Área del receptor [m^2]	A_r	0.3894
Razón de concentración	RC_p	13.6456

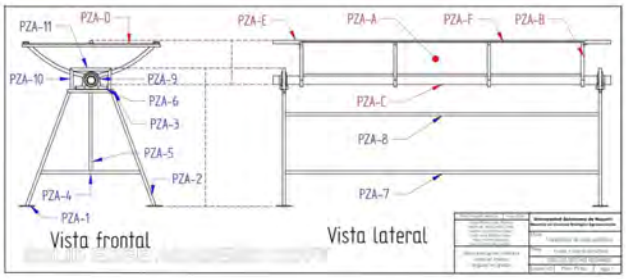


Figura 3: Plano de diseño de la estructura CCP.

B. *Construcción del sistema termosolar de CCP.*

Siguiendo los planos CAD, se construyeron dos estructuras CCP con las mismas dimensiones, por lo que se prefabricaron ocho perfiles parabólicos de Aluminio 6161-T6 que se montaron en dos tubos de acero al carbón integrado en dos estructuras de PTR, que se midió cortó y soldó para construir dichas estructuras. Sobre los perfiles parabólicos se colocó la lámina reflectora de aluminio anodizado mediante remaches de aluminio. El tubo receptor se fijó sobre la línea focal utilizando ángulos de acero al carbón en cada extremo de la estructura parabólica. Mismas estructuras se unieron mediante un acoplamiento, además, se incorporó la instalación hidráulica. En la figura 4 se observa el esquema del sistema termosolar de CCP. Los principales elementos son: Termotanque de almacenamiento para almacenar el calor transferido al agua (bajo el esquema de recirculación), bomba de agua para transportar fluido a lo largo del circuito hidráulico y el dispositivo de CCP.

C. *Instrumentación del sistema termosolar de CCP.*

Se integró un sistema de seguimiento de un eje alineado este-oeste en el extremo de uno de los CCP (cercano al acoplamiento de unión entre estructuras CCP), con la finalidad de disminuir la torsion por el movimiento de la estructura parabólica. Este sistema permite al dispositivo CCP moverse de norte a sur, siguiendo la altitud solar lo que disminuye el gasto energético al tener un rango de movimiento mucho más reducido.

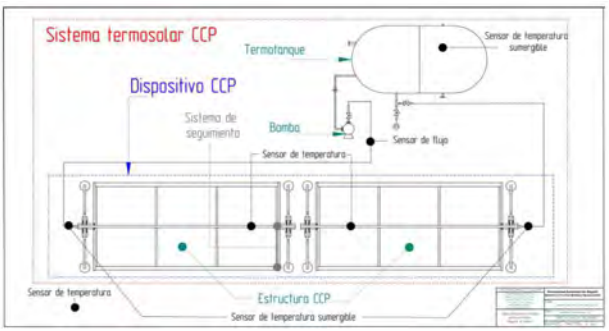


Figura 4: Diagrama sistema termosolar de CCP.

Se adaptó un sistema de seguimiento, originalmente creado para paneles fotovoltaicos, de bajo costo. Este sistema consta de un sistema de control, un sensor de luz y un actuador. El sensor de luz es un dispositivo el encargado de seguir la altitud solar, y éste manda la señal al sistema de control que mueve al actuador electromecánico para así el CCP está constantemente adecuándose a la posición en la que sea capaz de captar mayor radiación solar.

A su vez, se instalaron seis sensores de temperatura, tres de ellos sumergibles y uno de flujo. Adicional a estos se instaló una torre meteorológica para registrar los valores de radiación solar y viento. Los sensores sumergibles se situaron uno a cada extremo del dispositivo CCP y en el termo tanque, los otros tres sensores se localizaron, dos, en el tubo receptor a una distancia de 30 cm de los extremos de cada estructura y el otro cerca de la estructura para registrar la radiación solar. El sensor de flujo se instaló cerca de la salida de agua de la bomba.

Se optó por usar dos módulos Arduino para la adquisición de datos, uno de ellos (Ardiuno MEGA) registraba las lecturas de los seis sensores de temperatura y los almacenó en una tarjeta micro SD, el sensor de flujo se conectó al otro Arduino (Arduino UNO), al cual se le implementó un Display LCD para observar el dato. Se decidió manejarlos por separado debido a que no se consideró necesario almacenar el dato de flujo, más si observarlo (por ello la implementación del Display LCD).

D. *Evaluación del sistema termosolar de CCP.*

La evaluación del sistema se realizó teórico y experimentalmente, para comparar que tan alejado de la teoría se encuentran los resultados experimentales. Para el análisis teórico se llevó a cabo un análisis óptico y un análisis térmico desarrollados a continuación.

D.1 Análisis Teórico

D.1.1 Análisis óptico

La eficiencia óptica es la razón entre la energía absorbida por el receptor y la energía incidente en el área de abertura del concentrador solar. La eficiencia óptica depende de las propiedades ópticas de los materiales usados, de la geometría y de los defectos implícitos en la manufactura del concentradorsolar. La eficiencia óptica está dada por [17]:

$$\eta_o = \rho\tau\alpha\gamma\left[\left(1 - A_f \tan(\theta)\right)\tan(\theta)\right] \quad (1)$$

donde ρ es la reflectancia del concentrador, τ es la transmitancia de la cubierta de vidrio, α es la absortancia del receptor, γ es el factor de intercepción, A_f es el factor geométrico y θ es el ángulo de incidencia.

Para calcular la eficiencia óptica debemos definir dos parámetros importantes: el factor de intercepción y el factor de forma A_f . El primero describe la cantidad de energía que es interceptada por el colector mientras que el segundo es una medida de la reducción efectiva del área de abertura debido a efectos de incidencia como obstrucciones, sombras y los rayos incidentes más allá del receptor (efecto de borde).

Para determinar de manera analítica el factor de intercepción, consideramos la ecuación dada por [18]:

$$\gamma = \frac{1-\cos(\phi_r)}{2\sin(\phi_r)}\int_0^{\phi_r}\left(erf\frac{\sin(\phi_r)(1+\cos(\phi))(1-2d\sin\phi)-\pi\beta(1+\cos(\phi_r))}{\sqrt{2\pi}\sigma(1+\cos(\phi_r))} - \left(erf-\frac{\sin(\phi_r)(1+\cos(\phi))(1+2d\sin\phi)+\pi\beta(1+\cos(\phi_r))}{\sqrt{2\pi}\sigma(1+\cos(\phi_r))}\right)\frac{1}{1+\cos(\phi)}\right)d\phi_r \quad (2)$$

donde *er f* es la función de error.

Se realizó un análisis óptico por la resolución de las ecuaciones mediante un código de programación en el software MATLAB, con los parámetros de diseño (tabla 2) obteniendo como resultado los valores de los factores de intercepción (γ) y geométrico (A_f), pérdidas totales de forma (A_l) y errores de desplazamiento (d*) y ángulo (β*), que permitieron el cálculo de la eficiencia óptica (η_o), todos estos reportados en la tabla 3.

Tabla 3: Análisis óptico.

Análisis	Símbolo	Valor
Eficiencia óptica	η_o	0.3690
Factor de intercepción	γ	0.4965
Factor geométrico	A_f	0.1487
Pérdidas totales de forma	A_l	0.7902
Error de desplazamiento	d^*	0.3937
Error de ángulo	β^*	0.2382

Análisis térmico

El análisis térmico siempre va acompañado previamente de un análisis óptico, puesto que, este último brinda la información inicial para la resolución del análisis térmico.

En el análisis térmico de un CCP se requiere obtener el factor de eficiencia del dispositivo F0, el factor de remoción F y el coeficiente global de pérfidas UL. En esta sección se incluye el análisis térmico del dispositivo CCP para un receptor desnudo, es decir no cuenta con un tubo de vidrio al vacío como cubierta para disminuir perdidas térmicas.

Coeficiente global de pérdidas

En el análisis térmico de un CCP con receptor desnudo se considera que los gradientes de temperatura a lo largo del receptor son despreciables. El coeficiente de pérdidas UL se puede escribir [17]:

$$U_L = h_r + h_v \quad (3)$$

donde h_r es el coeficiente radiativo de transferencia de calor y h_v es el coeficiente de transferencia de calor por viento. El coeficiente radiativo de transferencia de calor se puede estimar de manera lineal mediante [17]:

$$h_r = 4\sigma\varepsilon_r T_r^3 \quad (4)$$

Donde σ es la constante de Stefan-Boltzman, ε_r y T_r son respectivamente la emisividad y la temperatura en la superficie del receptor.

Para estimar el coeficiente convectivo de transferencia de calor o debido al viento h_v se emplea la relación de Zhukauskas.

Eficiencia térmica

La eficiencia térmica instantánea para un colector concentrador se puede calcular a partir de un balance de energía en su receptor. La energía útil entregada Qu por el concentrador se estima mediante el siguiente balance de energía [17]:

$$Q_u = G_B\eta_o A_a - A_r U_L(T_r - T_a) \quad (5)$$

donde T_r y T_a son respectivamente las temperaturas del receptor y del ambiente. Solo se toma en cuenta la radiación directa G_B debido a que se trata de un sistema de concentración solar.

El factor de eficiencia del colector está dado por:

$$F' = \frac{\frac{1}{U_L}}{\frac{1}{U_L}+\frac{D_o}{h_w D_i}+\left(\frac{D_o}{2k_w}\ln\left(\frac{D_o}{D_i}\right)\right)} = \frac{U_o}{U_L} \quad (6)$$

$$U_o = \left[\frac{1}{U_L}+\frac{D_o}{h_w D_i}+\frac{D_o}{2k_w}\ln\left(\frac{D_o}{D_i}\right)\right]^{-1} \quad (7)$$

La temperatura *Tr* se remplaza por *Tm.i* mediante el uso de factor de remoción FR tal que:

$$Q_u = F_R\left[\left[G_B\eta_o A_a - A_r U_L(T_{m,i} - T_a)\right]\right] \quad (8)$$

Donde F_R queda establecido como:

$$F_R = \frac{\dot{m}C_p}{A_r U_L}\left[1 - exp\left(-\frac{U_L F' A_r}{\dot{m}C_p}\right)\right] \quad (9)$$

Por otro lado, la eficiencia η del concentrador está definida como la energía útil que entrega el concentrador entre la energía que incide en la abertura del concentrador:

$$\eta = \frac{Q_u}{G_B A_a} = F_R \left[\eta_o \frac{U_L}{R C_p} \left(\frac{T_{m,i} - T_a}{G_B} \right) \right] \quad (10)$$

Para el cálculo de la eficiencia se considera que el diámetro exterior del receptor es D_o=0.0254m y el interior es D_i=0.02523m.

D.1.2 *Análisis experimental*

Una vez construido el módulo de CCP, éste debe ser caracterizado para determinar su rendimiento y capacidad energética.

La norma NMX-ES-001-NORMEX-2005 'Energía Solar-Rendimiento Térmico y Funcionalidad de Colectores Solares para Calentamiento de Agua- Métodos de Prueba y Etiquetado' se usó como guía para llevar a cabo la evaluación del rendimiento térmico del dispositivo CCP.

La norma establece que es posible calcular experimentalmente la eficiencia térmica mediante la ecuación (27), donde el calor útil Qu, puede obtenerse de manera experimental mediante la ecuación (25), midiendo el flujo másico m, las temperaturas del fluido de trabajo a la entrada Tm;i y a la salida del dispositivo Tm;o, la temperatura ambiental Ta, la velocidad del viento V y la radiación solar directa GB.

Esta última se calculó a partir del modelo "Colares Pereira and Rabl correlation" [20], mediante la radiación solar global (medida por la estación meteorológica).

Se realizó la prueba durante cinco días del mes de abril, eligiendo para el análisis el día con mayor radiación solar (10 de abril), menos vientos y baja nubosidad, en la tabla 5 se muestran estos valores.

Tabla 5: Valores meteorológicos promedio diario.

Parámetro	08-abr	09-abr	10-abr	11-abr	12-abr
Radiación global [W/m^2]	756.49	966.77	995.29	970.41	959.65
Radiación directa [W/m^2]	428.25	619.11	647.56	623.33	613.22
Radiación difusa [W/m^2]	328.23	347.66	347.09	346.42	346.42
Velocidad de viento [m/s]	0.90	1.17	0.89	1.03	0.98
Temperatura de entrada [°C]	34.50	31.20	28.40	27.40	33.70
Temperatura de salida [°C]	57.70	59.3	60.40	60.20	60.10
Temperatura ambiental [°C]	27.64	27.68	27.72	26.93	30.9

Se realizó el análisis térmico teórico y experimental mediante un código de programación en el software MATLAB, (con los valores del análisis óptico (tabla 3)) y la norma NMX-ES-001-NORMEX-2005 obteniendo como resultado los valores de las tablas 6 y 7.

Tabla 5: Análisis térmico teórico.

Análisis	Símbolo	Valor
Eficiencia óptica [%]	η_o	0.3690
Modelo eficiencia térmica	η	0.2612-1.5165X
Flujo másico [Kg/s]	$\dot{m}$	0.0094
Factor de remoción	F_R	0.7079
Coeficiente de perdidas [W/m^2K]	U_L	29.2346

Tabla 6: Análisis térmico experimental.

Análisis	Símbolo	Valor
Eficiencia óptica [%]	η_o	0.3690
Modelo eficiencia térmica	η	0.2502-2.039X
Flujo másico [Kg/s]	$\dot{m}$	0.0333
Factor de remoción	F_R	0.6780
Coeficiente de perdidas [W/m^2K]	U_L	41.0437

Al comparar las eficiencias experimental y teórica (ver figura 5) se puede observar que ambas tienen un comportamiento similar, inicialmente la diferencia entre las eficiencias presentó un porcentaje de error del 0.13 y terminó en 0.10 debido a la diferencia entre las pendientes. Por lo que existe concordancia entre los valores teóricos y experimentales, lo que valida al modelo teórico.

Es importante resaltar que la eficiencia térmica del equipo se vio afectado derivado del deterioro que tuvo la lámina, esta afectación no se tenía contemplada y fue reportada durante la evaluación del equipo, razón que se le atribuye a la perdida de eficiencia térmica experimental del prototipo propuesto.

Por cuestiones de tiempo y de presupuesto para la presente investigación, no se contó con un cambio de láminas para corroborar la eficiencia térmica experimental esperada.

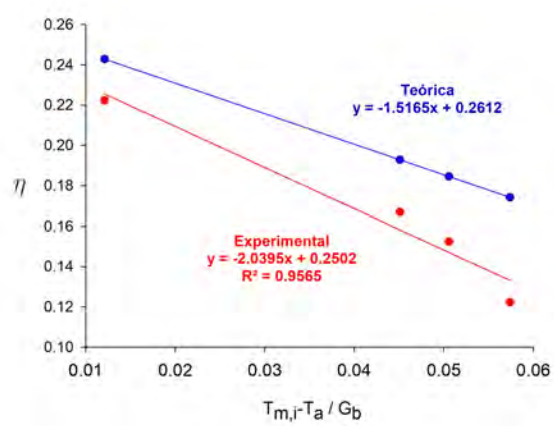


Figura 5: Comparación de eficiencias experimental y teórica.

IV. CONCLUSIONES

En este trabajo de tesis se logró diseñar, construir y evaluar el prototipo del concentrador de canal parabólico de acuerdo con las especificaciones teóricas y simuladas. Se realizó el análisis óptico y geométrico, mediante la ayuda del software de trazado de rayos SolTrace y el software de diseño mecánico Solid EDGE. El presente trabajo se diseñó para implementarlo en un sistema de ciclo ranking orgánico, un campo que ofrece varias oportunidades para generación renovable de calor industrial en México debido a la alta radiación presente en el territorio.

Se llevó a cabo la evaluación experimental del dispositivo de CCP usando como referencia La norma NMX-ES-001-NORMEX-2005 'Energía Solar-Rendimiento Térmico y Funcionalidad de Colectores Solares para Calentamiento de Agua- Métodos de Prueba y Etiquetado' de la cual se obtuvo el modelo de eficiencia térmica por primera ley de la termodinámica, que arrojó un valor un valor máximo de eficiencia de 29% a 2 l/min de agua. Otra ventaja importante del dispositivo de CCP desarrollado es que se puede fabricar con materiales disponibles en el mercado nacional y el proceso de fabricación es más sencillo.

Por tanto, el sistema se conforma de un sistema termosolar automatizado con un dispositivo CCP, un termo tanque y una bomba de agua con su respectiva instalación hidráulica y sistema de control, capaz de elevar la temperatura del fluido de trabajo de 28.4 a 60.4ºC, lo que correspondería a 48.32 Kg de gas LP (144.936 Kg de emisiones de CO_2 [21]) si se usaran tecnologías convencionales (calderas). Por lo que presenta grandes ventajas ambientales y económicas.

REFERENCIAS

[1] Verónica María Martínez Saperas. Estado del arte y evaluación técnica de la generación termosolar de electricidad. 2007.

[2] A Fernández and JA Dieste. Low and medium temperature solar thermal collector based in innovative materials and improved heat exchange performance. Energy conversion and management, 75:118–129, 2013.

[3] Ottmar Edenhofer, Ramón Pichs-Madruga, Youba Sokona, Kristin Seyboth, Susanne Kadner, Timm Zwickel, Patrick Eickemeier, Gerrit Hansen, Steffen Schlömer, Christoph von Stechow, et al. Renewable energy sources and climate change mitigation: Special report of the intergovernmental panel on climate change. Cambridge University Press, 2011.

[4] Instituto para la Diversificación y Ahorro de Energía (IDAE). Calor solar para proceso industriales: Proyecto poship (potential of solar heat for industrial processes). Technical report, 2010.

[5] A Fernández-García, E Zarza, La Valenzuela, and M Pérez. Parabolic-trough solar collectors and their applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14(7):1695–1721, 2010.

[6] Wang Fuqiang, Cheng Ziming, Tan Jianyu, Yuan Yuan, Shuai Yong, and Liu Linhua. Progress in concentrated solar power technology with parabolic trough collector system: A comprehensive review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 79:1314–1328, 2017.

[7] Iñigo Iparraguirre, Ana Huidobro, Aránzazu Fernández-García, Loreto Valenzuela, Pedro Horta, Fabienne Sallaberry, Tiago Osório, and Asier Sanz. Solar thermal collectors for medium temperature applications: a comprehensive review and updated database. Energy Procedia, 91:64–71, 2016.

[8] Evangelos Bellos, Christos Tzivanidis, and Kimon A Antonopoulos. A detailed working fluid investigation for solar parabolic trough collectors. Applied Thermal Engineering, 114:374–386, 2017.

[9] Jian Jin, Yunyi Ling, and Yong Hao. Similarity analysis of parabolic-trough solar collectors. Applied Energy, 204:958–965, 2017.

[10] Ricardo Vasquez Padilla, Gokmen Demirkaya, D Yogi Goswami, Elias Stefanakos, and Muhammad M Rahman. Heat transfer analysis of parabolic trough solar receiver. Applied Energy, 88(12):5097–5110, 2011.

[11] Soteris Kalogirou. The potential of solar industrial process heat applications. Applied Energy, 76(4):337–361, 2003.

[12] Luis Guillermo Escobar Vidriales. Colector de canal parabólico para la generación directa de vapor para calor de proceso. PhD thesis, Universidad Autónoma de México, 2007.

[13] Eduardo Reyes Venegas. Diseño, construcción y evaluación de un arreglo de Concentradores de canal parabólico para calor de proceso. PhD thesis, Universidad Autónoma de México, 2013.

[14] Pedro Antonio Rosas Méndez. Diseño mecánico, construción y caracterización térmica de un prototipo termosolar para la generación de calor de proceso. PhD thesis, Universidad Autónoma de Morelos, 2016.

[15] Gustavo Manterola Villanueva. Sistema de seguimiento, caracterización óptica, modelado numérico y validación experimental de un prototipo de concentrador cilíndrico parabólico para la generación de calor de proceso. PhD thesis, Universidad Autónoma de México, 2019.

[16] John A Duffie and William A Beckman. Solar engineering of thermal processes. John Wiley & Sons, 2013.

[17] Soteris A Kalogirou. Solar energy engineering: processes and systems. Academic Press, 2013.

[18] Halil M Guven and Richard B Bannerot. Determination of error tolerances for the optical design of parabolic troughs for developing countries. Solar energy, 36(6):535–550, 1986.

[19] Theodore L Bergman, Frank P Incropera, David P DeWitt, and Adrienne S Lavine. Fundamentals of heat and mass transfer. John Wiley & Sons, 2011.

[20] John E Hay and Donald C McKAY. Estimating solar irradiance on inclined surfaces: a review and assessment of methodologies. International Journal of Solar Energy, 3(4-5):203–240, 1985.

[21] R. Rodríguez Lara and J. Gazca Ramírez. Factores de emisión para los diferentes tipos de combustibles fósiles y alternativos que se consumen en méxico. Technical report, 2014.

Estudio del efecto de la intensidad y el color de la luz en la foto-reducción de ácido fórmico

L. A. Ramos Huerta, R. S. Ruiz Martínez,
C. O. Castillo Araiza
Ingeniería de Procesos e Hidráulica
Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa
Ciudad de México, México
lrjrhuerta@hotmail.com

P. J. Valadés Pelayo
Instituto de Energías Renovables
Universidad Nacional Autónoma de México
Temixco, México

L. Laureys
Materiaalkunde
KU Leuven
Leuven, Bélgica

Resumen*— El calentamiento global es una de las preocupaciones medioambientales más inquietantes hoy en día. Los gases de efecto invernadero atrapan el calor dentro del planeta aumentando su temperatura y estamos viviendo las consecuencias. En aras de retrasar y revertir el cambio climático y el calentamiento global, naciones alrededor del mundo han puesto empeño en la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero y se han estudiado y desarrollado diversas alternativas para las tecnologías actuales. Una tecnología prometedora es la producción de combustibles solares, es decir, la transformación de dióxido de carbono a productos de alto valor con una densidad de energía alta como metanol o metano a través de una reducción fotocatalítica. El presente trabajo se enfoca en la elucidación del efecto de la intensidad luminosa y el color de la fuente en la reacción de fotoreducción de ácido fórmico utilizando óxido de grafeno como catalizador. Cabe mencionar que al utilizar ácido fórmico, intermediario en la fotoreducción de dióxido de carbono, se busca evaluar la posibilidad de producir metanol sin contar con las limitantes termodinámicas que presenta el CO2.

***Keywords*—radiación, fotocatálisis, fotoreducción, combustibles solares, metanol.**

I. Introducción

La fotocatálisis heterogénea es una tecnología basada en el efecto fotoélectrico, es decir, la activación de un catalizador semiconductor por un haz de fotones. Esto, por su parte, genera una separación de cargas que crea un electrón (e^-) y un hueco (h^+), especies encargadas de llevar a cabo la reacción [1].

La producción de combustibles solares a través de la reducción fotocatalítica surge como un proceso prometedor que puede ayudar a solucionar una diversidad de problemas tales como la escasez de combustibles y las emisiones de dióxido de carbono (CO_2), convirtiéndose así, en una alternativa para la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero. Esto debido a que el proceso de producción de combustible (metanol) a través de esta tecnología es un ciclo sin emisiones netas de CO_2 [2].

Los catalizadores tradicionalmente usados en fotocatálisis carecen de la habilidad de activarse bajo luz visible y, en los casos en que lo hacen, generalmente sufren de fotocorrosión [3]. Es por esta razón que en el presente trabajo se utiliza óxido de grafeno (GO) como un catalizador prometedor. El GO es capaz de activarse bajo luz visible que representa aproximadamente el 48% del espectro solar [4]. Además, la estructura 2D del catalizador lo hace ventajoso para evitar la recombinación de cargas mientras que sus grupos funcionales, debido a su basicidad, mejoran la adsorción de las moléculas de CO_2 [5]. Por otra parte, este catalizador ha reportado ser útil como sensitizador y para la producción de metanol [6].

La reacción de producción de metanol tiene como reactivo al CO_2 y como intermediario al ácido fórmico; sin embargo, en esta investigación la reducción de CO_2 es evitada debido a la gran variedad de limitantes que posee (p.ej. solubilidad, estabilidad termodinámica, etc.). Sin embargo, el ácido fórmico es el primer intermediario reportado en los dos mecanismos de reacción más aceptados, el monoelectrón y el multielectrón asistido por protones [7], razón por la cual se utiliza como reactivo de estudio.

II. Metodología

A. Síntesis

El óxido de grafeno es sintetizado mediante la oxidación de polvo de grafito a través de un método modificado de Hummers basado en Chen (2013) que remueve el uso de nitrato de sodio (NaNO3) y cambia el paso de diálisis por 5 ciclos de lavado con agua destilada [8].

Primero, por cada gramo de grafito, éste es añadido a 23.3 mL de ácido sulfúrico concentrado en un baño de hielo, bajo agitación. Posteriormente, con agitación vigorosa, 3 g de permanganato de potasio (KMnO4) son añadidos lentamente mientras se cuida que la temperatura no sobrepase los 20 °C. Una vez hecho esto, la solución es transferida a otro baño para elevar la temperatura a 40 °C mientras se continúa con la agitación vigorosa durante media hora. Después, 50 mL de agua son añadidos y la temperatura se eleva a 95 °C durante 15 minutos, manteniendo un agitación constante. Al terminar este tiempo, 167 mL de agua son añadidos e inmediatamente, 5 mL de peróxido de hidrógeno al 30 % v/v son vertidos. Este paso cambia el color de la solución de café obscuro a amarillo. Finalmente, la solución es filtrada y lavada con 83.3 mL de ácido clorhídrico al 10% v/v y después con 5 ciclos de agua destilada.

B. Sistema de reacción

Un sistema experimental como el presentado en la Figura 1 es diseñado. El sistema consiste en un reactor tubular de Pyrex de 10 cm de largo y un diámetro de 1.8 cm. Está rodeado de 5 tiras de LED que contienen 3 LEDs individuales cada una. Estas tiras pueden ser controladas vía control remoto y pueden cambiar entre 33 intensidades para 16 colores diferentes. En el presente trabajo se optó por utilizar 4 colores, blanco, rojo, verde y azul limitándose a 3 intensidades descritas en la Tabla 1.

Primero, se realizan balances macroscópicos de radiación sobre el reactor y se determina la cantidad de luz absorbida. Después de conocer la cantidad absorbida, se procede a la reacción. El sistema experimental es alimentado continuamente desde un depósito externo de 300 mL cargado con 0, 5, 10 y 20 ppm de óxido de grafeno (GO) como fotocatalizador. Para asegurar la adsorción del ácido fórmico, se permiten 30 minutos en los que no se prende la fuente de radiación y se mantiene el sistema en un ambiente obscuro. Una vez pasado el tiempo, las tiras de LED son encendidas y una muestra es tomada 2 minutos después de esto. A partir de dicha muestra, se comienza a muestrear cada 10 minutos durante la primera hora y después, cada 30 minutos durante las siguientes 6 horas para su posterior análisis en un espectrómetro IR, Perkin Elmer.

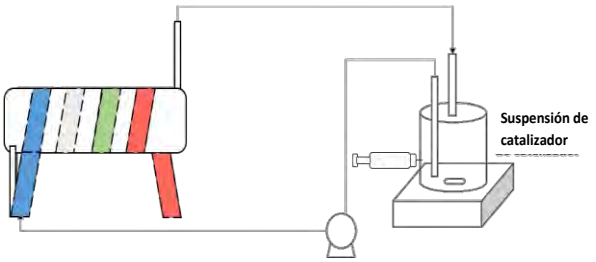


Figura 1. Diagrama del sistema experimental para el reactor fotocatalítico envuelto en tiras LED.

Tabla 1. Intensidad de la fuente de luz por color.

Intensidad (W/m^2)	1	2	3
Azul	0.0908	0.389	0.777
Verde	0.0441	0.238	0.471
Rojo	0.0542	0.245	0.493
Blanco	0.190	0.823	1.73

III. Resultados y discusión

Los balances macroscópicos de radiación se realizan cambiando la longitud de onda de la fuente, se trabaja en los rangos de color, azul, verde, rojo y blanco. Como se puede observar en la Figura 2, el óxido de grafeno absorbe un mayor porcentaje de la luz incidente cuando esta se encuentra en el ango de color verde, teniendo una absorción alrededor del 55% para la Intensidad 1. Cabe destacar que para todos los colores, excepto el rojo, la intensidad más baja es la que es mayormente absorbida. Esto podría indicar que la cantidad de fotones absorbidos llega a su límite desde la primera intensidad, por lo que al aumentar dicha cantidad, se mantiene el nivel de absorción y por ende el porcentaje de absorción se ve disminuido con el incremento de la intensidad. Por su parte, la luz roja no ha llegado a su máximo de absorción, probablemente debido a su baja energía, lo que permite que la absorción aumente al incrementar las posibilidades de un fotón de interactuar con las partículas.

Por otra parte, con el incremento de la concentración del catalizador, se observa una ligera tendencia lineal a aumentar el porcentaje de absorción; sin embargo, la tendencia es sutil, en especial en los colores verde, blanco y rojo, por lo que se puede asumir que el aumento en la concentración de catalizador no generará una mayor absorción.

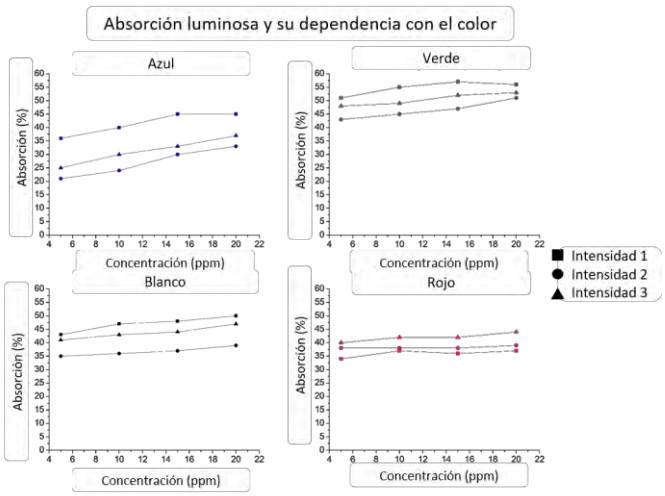


Figura 2. Dependencia de la absorción luminosa con el color.

Una vez calculados los balances macroscópicos de radiación, la reacción de reducción de ácido fórmico se llevó a cabo. Para determinar su factibilidad se analizaron las muestras en un espectrofotómetro infrarrojo y se siguieron los picos 2850 cm-1 y 2930 cm-1 para determinar si existe o no producción de metanol. En la Figura 3 se muestra el espectro de infrarrojo de las muestras de reacción y se hace un acercamiento a la zona de los picos de interés, en donde se observa la producción de metanol. Posterior a esto, se evaluaron las tasas de reacción inicial y a 23 minutos de comenzada. En la Figura 4a se observa para 3 colores, el efecto de la intensidad en la tasa de reacción inicial. Es interesante observar que para el color verde, la tasa de reacción decae, lo que va de la mano con los datos de absorción de luz, ya que fue a la intensidad más baja en donde se observa un mayor porcentaje de fotones absorbidos. Por su parte, el color rojo muestra el comportamiento contrario, cosa que también coincide con los resultados de la cantidad de luz absorbida. Para el color blanco se plantea la posibilidad de que el equilibrio se encuentra desplazado a la formación de ácido fórmico, en lugar de a la formación de metanol, esto debido a que la intensidad es mayor a la de los colores rojo y verde desde un principio, de esta forma, la tasa de reacción es menor a la de los demás colores, a pesar de que el blanco es la suma de ellos.

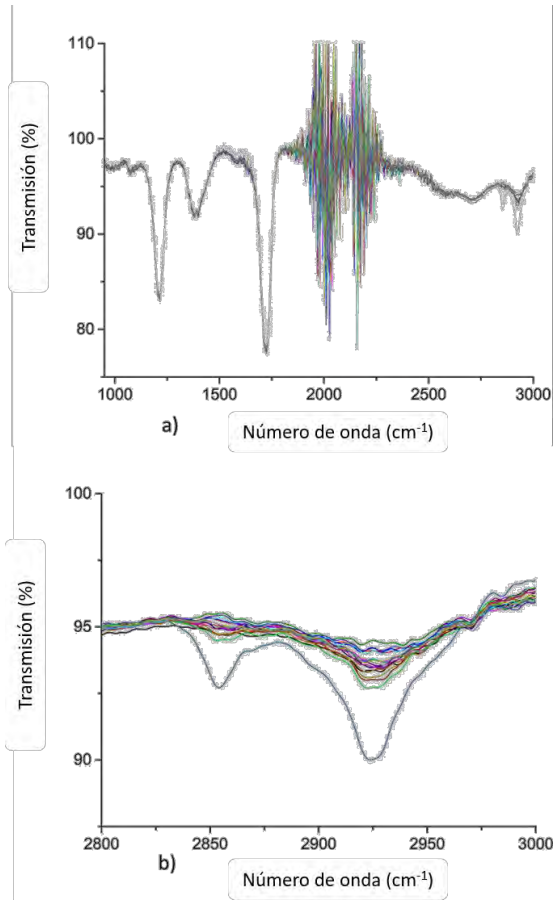


Figura 3. Espectro IR de la reacción a) ácido fórmico y metanol, b) acercamiento a los picos de metanol.

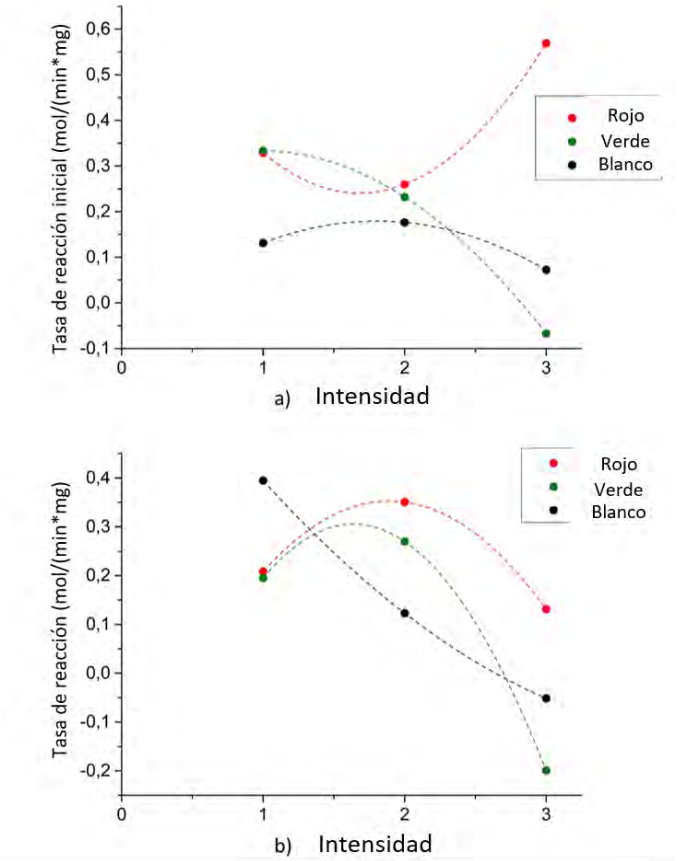


Figura 4. Tasa de reacción a) inicial y b) a los 23 minutos.

La misma posibilidad es aplicable a la disminución de las tasas de reacción una vez que han transcurrido 23 minutos (Figura 4b), la acumulación de fotones desplaza el equilibrio hacia los reactivos, además, cabe mencionar que se encontró que aproximadamente el 10% del ácido fórmico utilizado es adsorbido sobre el catalizador y que el experimento se llevó a cabo bajo condiciones saturadas con oxígeno razones que pueden competir con o incluso revertir el avance de la reacción.

CONCLUSIONES

La reacción de fotoreducción de ácido fórmico a metanol bajo luz visible es posible; sin embargo es necesario profundizar en ciertos aspectos de la reacción. Es recomendable realizar un estudio de adsorción y desorción de los productos y reactivos sobre el catalizador, así como evaluar el impacto que la temperatura pueda tener sobre dichos procesos.

Por otra parte, es interesante notar que la reacción se favorece a bajas intensidades luminosas debido al porcentaje de absorción de la luz por parte del catalizador, de cualquier forma, un estudio con un rango más amplio de intensidades es deseable. En cuanto al color, es notable que la tasa de reacción para los colores verde y rojo es en la mayoría de los casos, más elevada. Esto da indicios de una preferencia por estas longitudes de onda en el momento de la activación; sin embargo, el decaimiento de las tasas con la intensidad y el

tiempo generan el interés por estudios espectroscópicos, aunados a la evaluación de la longitud de onda del color azul, el cuál fue excluido debido a que su absorción no resultó tan alta como los otros colores.

De los resultados de este trabajo se observa que la reacción es posible, se ve favorecida a intensidades luminosas bajas y las tasas de reacción son mayores para los colores verde y rojo inicialmente. Se recomienda evaluar un rango más amplio de intensidades, elucidar el efecto de la adsorción y desorción y tomar en cuenta la fuente de luz azul para futuros trabajos, puesto que en conjunto, esto permitiría un mayor entendimiento de la reacción.

RECONOCIMIENTOS

Los autores agradecen los apoyos brindados por CONACyT.

REFERENCIAS

[1] [1] D. H. Chapin, J. Kang, W. H. Glaze, Ozone Science and Engineering 9 (1987) 335.

[2] [2] A. E. Cassano, M. I. Cabrera, O. M. Alfano, Industrial and Engineering Chemistry Research 33 (1994) 3031.

[3] [3] M. Wang, et al, Journal of the America Chemical Society 139 (2017) 4144.

[4] [4] K. Li, X. An, K. H. Park, M. Khraisheh, J. Tang, Catalysis Today 224 (2014) 3.

[5] [5] Y. T. Liang, B. K. Vijayan, O. Lyandres, K. A. Gray, M. C. Hersam, Journal of Physical Chemistry Letters 3 (2012) 1760.

[6] [6] H. C. Hsu, et al, Nanoscale 1 (2013) 262.

[7] [7] X. Li, J. Wen, J. Low, Y. Fang, J. Yu, Science China Materials 57 (2014) 70.

[8] [8] J. Chen, B. Yao, C. Li, G. Shi, Carbon 64 (2013) 225.

Análisis multiparamétrico de una vivienda ecológica con indicadores de sustentabilidad y eficiencia energética

Erick Adrian Flores Rojas
Laboratorio de ecotecnología
Escuela Nacional de Estudios Superiores, Unidad Morelia
Morelia, Michoacán, México
erickflores.184.ef@gmailcom

Luis Bernardo López Sosa
Ingeniería en Innovación Tecnológica Sustentable
Universidad Intercultural Indígena de Michoacán
Pátzcuaro, Michoacán, México
ecoberso@gmail.com

***Resumen*— El presente estudio consta de un análisis multiparamétrico comparativo, aplicado a dos sistemas constructivos, una vivienda convencional y una ecológica. Ambas comparten características similares y se encuentran en la ciudad de Morelia Michoacán; para comparar ambos sistemas, se escogieron 4 parámetros que integran múltiples indicadores que se relacionan con el confort térmico y social, gasto energético, impacto ambiental y gasto económico asociado a los materiales que mayoritariamente se utilizaron para la construcción de daca vivienda. El objetivo de este estudio estriba en analizar las fortalezas y debilidades de cada sistema, y discernir qué sistema es mejor en términos económicos, ecológicos, sociales o ambientales. Para este análisis, fue necesario el uso de bases de datos sobre materiales e impacto ambiental, software sobre generación de costos y uso de materiales para obra civil, mediciones in situ de temperatura en las viviendas estudiadas, software sobre la modelación de transferencia de calor en espacios constructivos y análisis cualitativos a partir de entrevistas a usuarios de viviendas ecológicas y convencionales. Se pretende establecer la relación de los indicadores y resultados obtenido con funcionalidad de materiales y el confort de quienes habitan las viviendas analizadas, por lo que se espera que a futuro este tipo de metodologías permita la generación de escenarios para que los tomadores de decisiones puedan comparar diferentes sistemas constructivos, contando con la mayor cantidad de información que permita una decisión informada, versátil y con indicadores de sostenibilidad.**

***Keywords*—sustentabilidad, vivienda, energía**

I. Introducción

Se puede definir como vivienda ecológica: "aquella construcción, que otorga a sus residentes, de un espacio digno, confortable y de bajo impacto ambiental, tomando en cuenta tanto tecnologías como las necesidades de la familia" [1-3]. Una vivienda ecológica necesita contemplar tres principales aspectos: asequibilidad económica, aceptabilidad social y viabilidad energética, si dichos aspectos son cumplidos una vivienda puede ser clasificada como una vivienda ecológica, dicha clasificación puede lograrse mediante el uso de ecotecnologías, materiales de bajo impacto ambiental, técnicas poco agresivas [1].

Aplicar análisis multicriterio a viviendas ecológicas nos permite analizar diversos aspectos que explican con mayor detalle el funcionamiento y comportamiento de éstos [5]. Como resultado se pueden obtener diversos indicadores, agrupados en parámetros, que pueden extrapolarse a grandes escalas, para generar escenarios sobre cómo se comportaría un sistema más grande en la medida que algunas de las variables consideradas en los indicadores se modificara. En este caso, analizar inmuebles con este método, antes usado en sistemas agro-productivos, coadyuva a generar indicadores para construir perspectivas respecto a los esquemas de construcción contaminantes, y sobre qué ventajas representan utilizar materiales con menor índice de contaminación. Este tipo de análisis multiparamétricos son estrategias multidisciplinarias integradas, y evalúan de manera diversificada a un objeto, tecnología o sistema [6]. Esta propuesta evalúa el desempeño de una vivienda ecológica comparada con una vivienda convencional, el marco de evaluación es un análisis multiparamétrico que incorpora aspectos energéticos, económicos, de habitabilidad y ambientales. A continuación, se describe este análisis.

II. Materiales y métodos

La metodología consta de manera general de tres etapas: (a) definición de parámetros e indicadores (b) aplicación de los indicadores a una vivienda ecológica y (c) discusión de los resultados obtenidos.

A. Definición de parámetros e indicadores

Para este análisis se ha definido de forma comparativa dos tipos de vivienda. Por una parte, la ecológica, y por otra una vivienda convencional. Debido a que, en los análisis comparativos integrados, no se puede realizar evaluación per se, sólo es posible estudiar de forma general y multiparamétrica dos o más sistemas [6].

La definición tanto de parámetros como de indicadores se hacen de acuerdo al objetivo de estudio, de esta manera se han definido 4 parámetros cada uno con 3 indicadores, que buscan evaluar de manera integral la vivienda ecológica:

Tabla 1. Parámetros e indicadores

Parámetro	*Indicador*	*Unidad*
Energético	Aislamiento acústico	dBI (decibeles)
	Conductividad térmica	W/m^2K
	Resistencia a compresión	Kg/m^3
Ambiental	Calentamiento global	$KgCO_2eq$
	Acidificación	Kg SO_2eq
	Eutrofización	Kg PO_4eq
Económico	Materia prima	$\$/m^2$
	Mano de obra	$\$/ m^2$
	Costo de energía eléctrica	\$/Kwh
Habitabilidad	Confort térmico	°C
	Confort social	0-10
	Energía asociada	Kwh

La obtención de los datos necesarios se llevará acabo tomando en cuenta la misma unidad funcional y el mismo tamaño de muestra, a excepción del parámetro de habitabilidad debido a sus indicadores, requiere de otros métodos de cuantificación. La unidad funcional comparativa para el análisis de la vivienda ecológica y vivienda convencional es un metro cuadrado de muro de construcción, que representa la mayor cantidad de área en una vivienda.

Indicadores energéticos: Para la obtención de los datos se usará como guía las normas: NBE-CA-88, la NMX-C-460-ONNCEE-2009 y el código de edificación de vivienda.

Indicadores ambientales: Se hará uso del análisis de inventario que forma parte de la metodología de ACV (análisis de ciclo de vida) que corresponde a la norma ISO-14040, así como el uso de bases de datos como NREL y OpenLCA® [2]

Indicadores económicos: Para las cotizaciones por el uso de transporte y materiales, se usó como referencia diversas páginas web de cotizaciones para obra civil [6, 7]. Así como el uso de una base de datos independiente de la consultora ambiental "Bioarqmx".

Indicadores de habitabilidad: Para la medición del confort, se recurrió a la entrevista semi-estructura, realizada a 50 familias de manera aleatoria y al uso de *Stove Uso Monitors* (SUMS). En los indicadores de habitabilidad se realizaron dos tipos de mediciones, una que incluye en uso de sensores tipo: Stove Use Monitors (SUMS) para calcular la temperatura interna de la vivienda durante las 4 estaciones del año y otra que son entrevistas de carácter semi-estructural que buscan medir 3 aspectos del confort: confort social, confort térmico, confort respecto a los servicios. Para la medición del confort térmico se recurrió a la entrevista cualitativa, para este caso se decidió dividir la entrevista en 3 partes: confort térmico (percepción), confort asociado a la vivienda y confort asociado a los servicios. Para el procesamiento de los datos, se le tiene que asignar un valor a normalizado a cada respuesta, esto para estandarizar las respuestas para que al obtener la sumatoria de todos los valores y dividirlos entre la cantidad de respuestas se obtiene un índice que va del 0 al 1 (Cero es el escenario desfavorable, mientras que 1 es el de mejores condiciones), que nos indica de manera general en este caso en nivel de confort en una vivienda y en qué aspecto (habitabilidad).

La metodología multiparamétrica considera, ponderar los valores máximos y mínimos de cada indicador. Para hacer comparables cada uno de los indicadores es necesario que cada uno de ellos este normalizado, a una misma escala, que será del 0-10, donde cero es el escenario desfavorable y diez el mejor escenario.

El análisis concluye con la integración de los resultados mediante la construcción de un AMIBA, que es un análisis multiradial que nos permite observar los sistemas de estudio (Viviendas), y en qué condiciones se encuentran en relación a un sistema hipotético ideal, que construye el margen de la gráfica; de esta manera, se pueden apreciar fortalezas y debilidades de los indicadores evaluados, lo mismo de los parámetros de estudio.

III. Resultados y Discusión

La tabla 2, muestra los valores de máximos y mínimos de los indicadores estudiados, esta parametrización y definición de indicadores se ha tomado como referencia de estudios anteriores [2]

Tabla 2. Datos para "caso ideal" de AMIBA

Parámetro	*Indicador*	*Max.*	*Mín.*
Energético	Conductividad térmica	1.05	0
	Resistencia a compresión	200	0
	Aislamiento acústico	57	0
Ambiental	Calentamiento global	0	117.2
	Acidificación	0	10
	Eutrofización	0	24.6
Económico	Costo Materia prima	2295	0
	Costo Mano de obra	478	0
	Costo de energía	12388	0
Habitabilidad	Confort térmico	22.4	20
	Confort social	10	0
	Energía asociada	677	0

Cabe resaltar, que para la vivienda ecológica se ha considerado materiales de bajo impacto ambiental, y en mayor medida, adobe. En cambio, para la vivienda convencional se considera ladrillo rojo y concreto para obra civil residencial.

Los valores reales de cada tipo de viviendas se expresan en la tabla 3.

Tabla 3. Valores reales para cada vivienda

Indicador	*Vivienda Ecológica*	*Vivienda convencional*
Conductividad térmica	0.131	0.58
Resistencia a compresión	52.2	75
Aislamiento acústico	40	58
Calentamiento global	117.7	10
Acidificación	9.9	0.8
Eutrofización	1.2	0.1
C, Materia prima	370.6	175
C, Mano de obra	85.6	114
C, costo de energía	293	91
Confort térmico	22.1	20.5
Confort social	4.7	7.7
Energía asociada	286.7	103.7

La tabla 4 muestra los valores donde se incluye su normalización en una escala del 0-10.

Tabla 4. Valores normalizados

Indicador	*Vivienda Ecológica*	*Vivienda Convencional*	*Caso Ideal*
Conductividad térmica	5.5	1.25	10
Resistencia a compresión	3.75	1.25	10
Aislamiento acústico	7	10	10
Calentamiento global	9	1	10
Acidificación	9	1	10
Eutrofización	9	1	10
Costos Materia prima	8	7	10
Costos Mano de obra	7	8	10
Costos de energía	9	7	10
Confort térmico	10	10	10
Confort social	7.7	4.7	10
Energía asociada	8	4.2	10

La Fig. 1 muestra el AMIBA realizado con la integración de los datos estandarizados de cada sistema, que nos permitirá concluir el coste, confort, contaminación y seguridad estructural de cada sistema. Además, muestra fortalezas y debilidades en diversos parámetros, lo que permite ser una herramienta útil para los tomadores de decisiones.

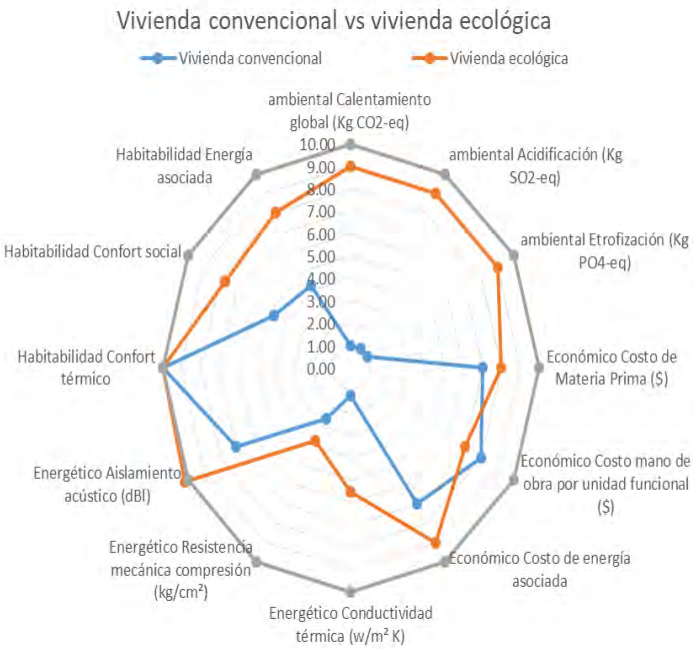


Fig. 1. Integración de resultados

Las viviendas analizadas se muestras en la Fig. 2.

Fig. 2. (a) vivienda ecológica (b) vivienda convencional.

De la Fig. 1, puede concluirse que en general, una vivienda ecológica posee mejores beneficios desde el punto de vista energético, de impacto ambiental, económico y de habitabilidad, tal como se muestra por los datos de los indicadores estudiados.

Discusión

Para enfatizar más sobre los beneficios de una vivienda ecológica, la Fig. 3 muestra los resultados del nivel de satisfacción relacionados al confort térmico.

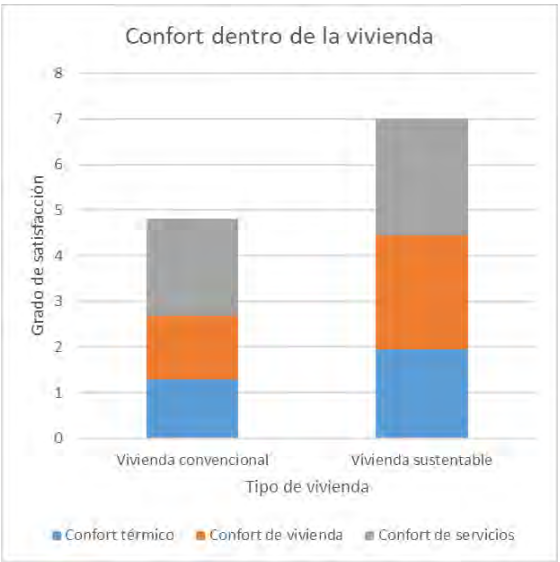


Fig. 3. Grado de confort.

Por otra parte, se ha evaluado durante un año mediante SUMs, el comportamiento térmico al interior de ambas viviendas. Y, aunque en muchos casos, ambas viviendas se salen de la zona de confort, lo cierto es que la vivienda ecológica presenta cambios poco abruptos en comparación con la vivienda convencional (Fig. 4).

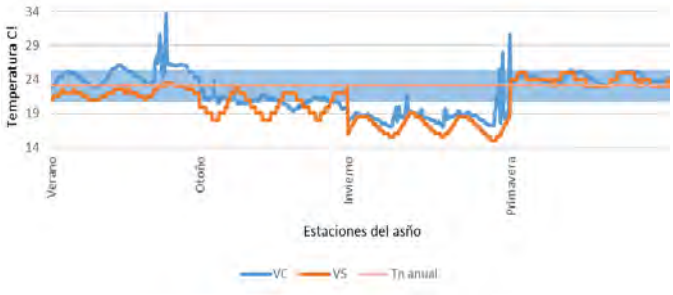


Fig. 4. Evaluación de la temperatura en los sistemas estudiados.

Finalmente, se realizó un análisis, que permitiera descartas las variables de dimensiones de la vivienda, orientación, y ubicación geográfica; es decir, se evaluaron netamente los materiales involucrados en cada vivienda, en este caso, se analizó el comportamiento térmico de un adobe y un ladrillo, ambos expuestos a las mismas condiciones de irradiancia solar. El comportamiento de este análisis se aprecia en la Fig. 5. Puede notarse, mediante un corte de sección transversal, que el incremento de temperatura es considerablemente mayor, en el ladrillo rojo que, en el adobe, por lo que en viviendas convencionales es un detonante de cambios abruptos de temperatura.

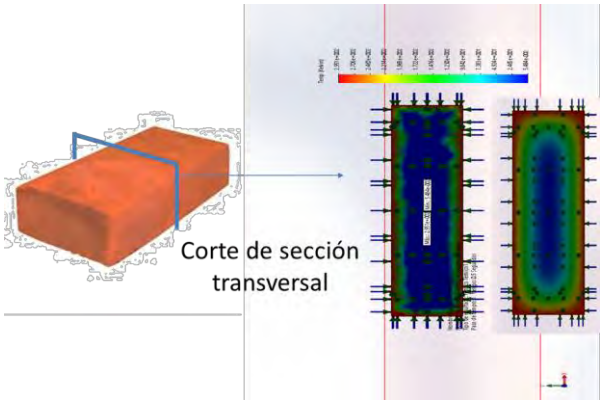


Fig. 5. Análisis del comportamiento térmico del ladrillo rojo y el adobe

CONCLUSIONES

De esta propuesta puede concluirse que:

- La vivienda ecológica presenta más beneficios que la vivienda convencional, en términos económicos, ambientales, energéticos y de habitabilidad.
- El confort térmico es mayor en la vivienda ecológica. Y a lo largo del año los cambios más abruptos se dan en la vivienda convencional
- La sensación de habitabilidad se percibe mejor en la vivienda ecológica.
- Las fortalezas en el marco de distintos indicadores de sustentabilidad son mejores en el caso de la vivienda ecológica.

RECONOCIMIENTOS.

Los autores agradecen a la Escuela Nacional de estudios Superiores Unidad Morelia, y a la Universidad Intercultural Indígena de Michoacán, por su apoyo para la realización de esta investigación.

REFERENCIAS

[1] Cruz J., Tesis para obtener el título de Arquitecto: Vivienda ecológica, Villa Guerrero. Estado de México. México: Universidad Nacional Autónoma de México., 2010.

[2] Fundación Mario Santo Domingo. Piloto de Ahorro en Vivienda: Las Ecotecnologías dentro del desarrollo sostenible de las familias de Villas de San Pablo. Colombia: Fundación Mario Santo Domingo.

[3] M. Graham, J, Pérez., Tesis para obtener el título en arquitectura: Estudio de vivienda ecológica villa milpa alta. México: Universidad Nacional Autónoma de México., 1994.

[4] B, Carla. Análisis de ciclo de vida y mitigación de impactos ambientales en muros de sistemas constructivos urbanos, Tesis para obtener el título de: Licenciada en ciencias ambientales. Morelia. México: Escuela Nacional de Estudios Superiores, UNAM, campus Morelia, 2018.

[5] G, Mauricio, L, Bernardo, and Servín Hermelinda. "Evaluation framework for small-dimension solar cookers." *Acta Universitaria* 27.5 2017.

[6] http://www.mexico.generadordeprecios.info/,

[7] http://hombresdemaiz.com.mx/construccion-natural-con-tierra-preguntas-frecuentes/

Caracterización de Hollín de Fulereno: propuesta de un nuevo material de absorción de energía solar

Luis Bernardo López Sosa, Juan Zárate Medina & Ariosto Medina Flores
Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales.
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Morelia, Michoacán, México
ecoberso@gmail.com jzarate@umich.mx
ariosto@umich.mx

Francisco Robles Hernández
College of Technology
Universidad de Houston
Houston, Texas, EUA
fcrobles@central.uh.edu

Mauricio González Avilés, Luis Bernardo López Sosa
Ingeniería en Innovación Tecnológica Sustentable
Universidad Intercultural Indígena de Michoacán
Pátzcuaro, Michoacán, México
gamauricio@gmail.com

Luis Mariano Hernández Ramírez
Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Morelia, Michoacán, México
luismh01@yahoo.com.mx

***Resumen*— este trabajo muestra la caracterización de hollín de fulereno, resultantes del proceso Krätschmer, como una estrategia para identificar un nuevo material con favorables propiedades de absorción de energía solar. Se han utilizado técnicas de caracterización como: (a) microscopía electrónica de barrido (b) difracción de rayos x (c) espectroscopía infrarrojo (d) espectroscopía raman y (e) espectrofotometría uv-vis-nir. Los resultados muestran una alta absortancia solar desde los 300 hasta los 2500 nm, por lo que se vislumbra la aplicación de este material para aplicaciones solares, tanto fototérmicas como fotovoltaicas.**

Keywords—Fulereno, hollín, absorción solar, fototérmica

I. INTRODUCCIÓN

El aprovechamiento de Fuentes Renovables de Energía (FRE), es una tendencia creciente que tiene el objetivo de proporcionar seguridad energética en todas las poblaciones. También, es una realidad que la investigación sobre FRE de energía se ha incrementado en los últimos años [1], principalmente en el área de la bioenergía y la energía solar, dos de las que resultan más asequibles para la población; y que son útiles para satisfacer necesidades básicas en el sector residencial.

Actualmente, una parte del aprovechamiento de la energía solar en el sector doméstico, se realiza a través del uso de sistemas solares térmicos de baja temperatura (80-150 °C), principalmente para calentamiento de agua y cocción de alimentos [2,3]. Los sistemas solares térmicos poseen un colector y cuentan con recubrimientos absorbentes de la energía solar, éstos últimos son muy importantes en el diseño y operación de estas tecnologías.

Los recubrimientos solares, no sólo contribuyen en la eficiencia de las tecnologías solares térmicas, también influyen significativamente en el costo e impacto ambiental de todo el dispositivo [4]. Estos recubrimientos también deben considerar que la absorción de luz por un material, depende de su estructura electrónica, la longitud de onda de la luz y de los materiales que son sólidos, es decir, cualquier característica de la superficie, como pozos, huecos o picos [5,6]. Adicionalmente, los materiales utilizados consideran uno los principales mecanismos de fotoconversión, que se conocen hasta el momento, como son [7]: (a) calentamiento plasmónico (b) relajación no radiativa en semiconductores y (c) vibración térmica en moléculas.

Así, la aplicación de estos materiales genera diversos recubrimientos que se han estudiado desde hace tiempo, y se pueden clasificar de forma específica en [7, 8, 9]: (a) superficies metálicas texturizadas (b) materiales selectivos intrínsecos (c) absorbedores multicapa (d) metales con compósitos dieléctricos, (e) revestimiento de transmisión solar selectiva en un absorbente tipo cuerpo negro y (f) pinturas absorbentes con materiales orgánicos.

En ese sentido, muchos materiales se han estudiado, procurando generar aquellos innovadores que puedan contar con propiedades ópticas, y estructurales, que sean de alta absorción en el espectro solar, en el rango de los 300 a los 2500 nm de longitud de onda. Particularmente, esta propuesta, sugiere la caracterización de cenizas de fulereno, obtenidas por el método Krätschmer [10], como un nuevo material de

absorción de energía solar; este material ha sido estudiado para generar nuevos alótropos del carbono con algunas características similares al grafeno [10-12]. Sin embargo, poco se estudiado de este material, referente a sus propiedades ópticas, por lo que su estudio representa un campo de investigación innovador.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

La caracterización de las cenizas de fulereno, mejor conocidas como SCF (Por sus siglas en inglés, Soot Carbon Fullerene) se realizó mediante las siguientes técnicas, con y equipos y características que a continuación se mencionan:

i. Difracción de rayos x (DRX), utilizando un sistema de difracción modelo D8 Adavance Davinci. Para este análisis se tomaron las siguientes condiciones: rango 2Θ de 10° a 70°, con incrementos de 0.02° y tiempo de 0.6 segundos por paso
ii. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés), mediante un equipo Modelo Jeol JSM 7600F de emisión de campo.
iii. Espectroscopía raman, a través de un equipo Bruker Raman Senterra con láser de 532 nm con 5mw de potencia y 50 µm de apertura.
iv. Espectroscopía infrarrojo, con un equipo Bruker modelo tensor 27 (FTIR).
v. Espesctroscopía UV-VIS-NIR, utilizando un equipo Cary 5000 con esfera integradora, analizando un espectro de 300 a 2500 nm.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Referente al análisis por DRX, la Fig. 1 muestra los espectros XRD de SCF. El SCF es esencialmente amorfo a excepción de algunas trazas de fulereno; por lo tanto, las reflexiones no son muy claras en el fondo [13]. La reflexión prominente a aproximadamente 25.4 es el resultado de estructuras de carbono ordenadas de corto alcance. Estas estructuras corresponden a una distribución de escamas de grafeno con un pequeño tamaño lateral (casi cúmulos), apiladas sin apretar a distancias variables más altas que las del grafito. Debido a la ausencia de otras reflexiones típicas del grafito, se propone que este hollín tenga una disposición limitada en la dirección "c" [13-16]. Por lo tanto, no podemos considerar esto como un material cristalino; en cambio, este es un material estructurado o cuasi amorfo de corto alcance. Se puede concluir que nuestro hollín no tiene una presencia significativa de fulereno y es prácticamente amorfo.

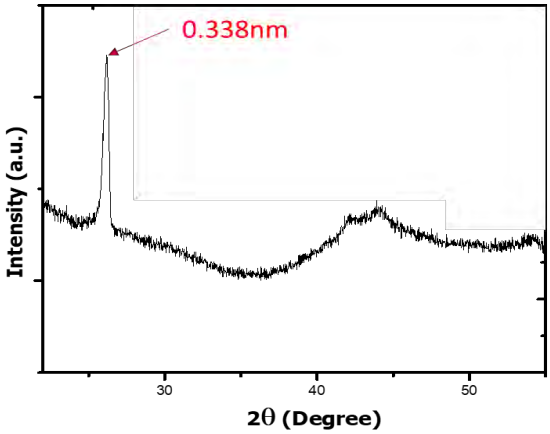


Fig. 1. DRX SCF.

Referente a la caracterización SEM, se aprecia la presencia de partículas nanométricas para el SCF. Los aglomerados que puede apreciarse en la Fig. 2, muestran tamaños nanométricos, es decir, las partículas más pequeñas tendrán tamaños menores a 50 nm.

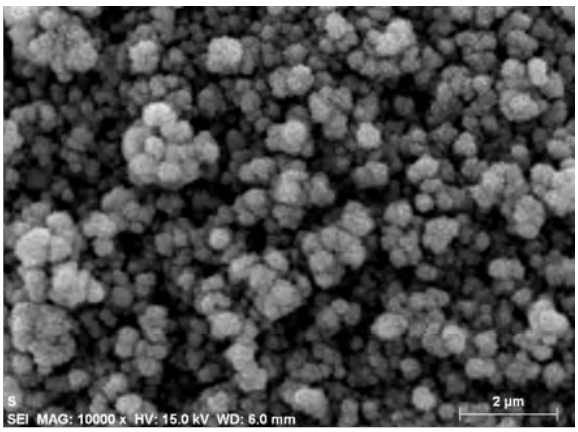


Fig. 2. SEM SCF.

La Fig. 3, muestra los resultados de la espectroscopía por infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Las bandas muestran la correspondencia a estructuras de fulerenos de los SCF, bandas que concuerdan con las reportadas por la literatura de la especialidad. A 1182 cm-1 y 1430 cm-1, se reportan las bandas características de la pristine C60, una estructura de fulereno definida. Mientras que a 1720 cm-1 se asocia a la presencia del grupo carboxilo; y las bandas restantes a 1159 1307, 1550, 1649 y 1784 cm-1, muestran la posible existencia de otros tipos de fulerenos, quizás del tipo C70 [17-19]. Este hollín comercial se caracteriza por contar con la presencia de material amorfo, reportado por Calderón y col. [15, 16].

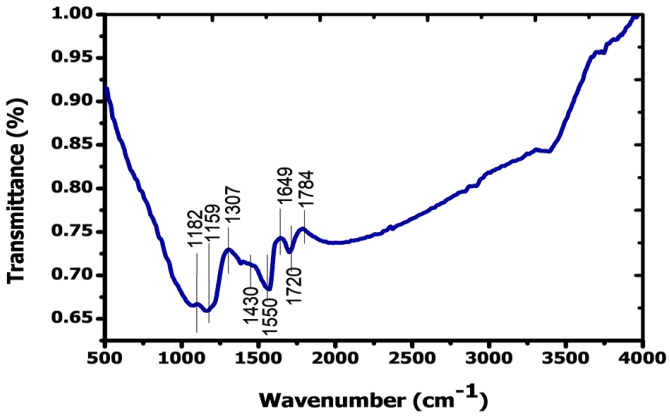


Fig. 3. FTIR SCF

Por otra parte, mediante la espectroscopía Raman, figura 4, en ambos casos se puede apreciar la presencia de bandas características para alótropos del carbono. La banda D (1350 cm-1) que muestra las características grafíticas amorfas o desordenadas, mientras que la banda G (1580 cm-1) muestra la dispersión de primer orden del plano grafítico (cristalino), es decir, el dominio hibridado sp2 del material [20, 21]. Así mismo, se aprecia una tercera banda muy tenue aproximadamente a los 2750 cm-1, conocida como banda 2D; la cual se ha reportado por Xie y col., Singh y col. y Akhavan [21-23], que se atribuye a la aparición de pocas capas de grafeno en materiales carbonosos, que puede generar bandas de valores superiores, correspondientes a grafeno multicapa. La presencia de enlaces sp^2, en materiales carbonosos, suele atribuirse a la capacidad de absorción de luz. Por lo que es indicio de ser un material benéfico para las tecnologías solares.

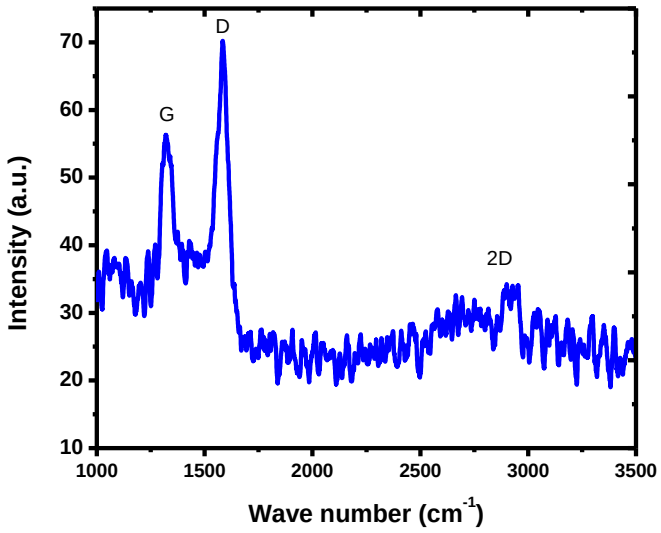


Fig. 4. Raman SCF

Por otra parte, mediante la caracterización UV-VIS-NIR, fue posible evaluar la capacidad de absorción del SCF. Se ha evaluado en todo el espectro solar, mediante el espectro 1.5 A.M. La Fig. 5, muestra los resultados de este análisis. Se aprecia que en todo el espectro solar la reflectancia del SCF es alta, lo que indica que, en consecuencia, posee alta capacidad de absorción de energía solar. También se ha evaluado, de forma comparativa el desempeño de pintura comercial para alta temperatura (Comex ®, Pintura HT) [24]. Puede observarse, que esta pintura refleja mucho a partir de los 700 nm, por lo todo el infrarrojo no es absorbido.

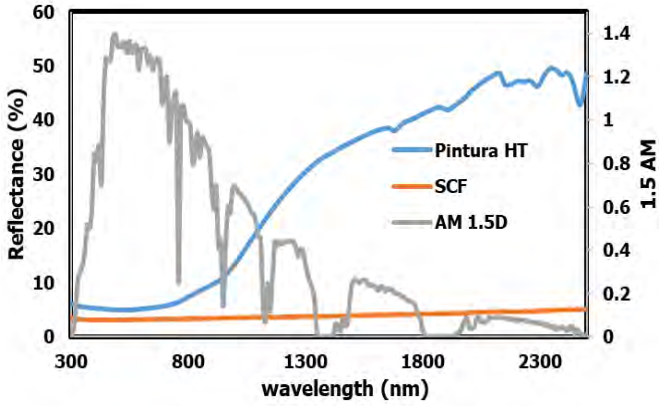


Fig. 5. UV-VIS-NIR SCF

La capacidad de absorción, se debe probablemente al dominio de enlaces sp^2, presentes en este material. Aunque para precisar, es necesario que se realicen análisis complementarios que contribuyan a sustentar esta afirmación. En próximos trabajos, se mostrará el análisis mediante Espectroscopía de Electrones Fotoemitidos por rayos X (XPS por sus siglas en inglés), así como la caracterización térmica del funcionamiento de este material.

IV. Conclusiones

De la presente investigación puede concluirse que:

- El hollín de fulereno, posee una alta capacidad de absorción de energía en todo el espectro solar, por lo que se vislumbra su aplicación a diversas tecnologías solares.
- Su favorable propiedad óptica de absorción, se presume debido al dominio de enlaces sp^2, que en materiales carbonosos se presenta con frecuencia; sin embargo, faltan realizarse estudios que comprueben esta hipótesis.
- El material de estudio es de carácter nanométrico, lo que puede facilitar su incorporación en materiales compuestos. También su fácil uso en recubrimientos tipo pintura para aplicaciones fototérmicas.
- Además, mediante técnicas de procesamiento se pueden obtener nuevos alótropos del carbono que también pueden vislumbrarse como materiales favorables para la absorción de energía solar, tal es el caso de los morphed graphenes.
- Esta investigación apertura una nueva línea de investigación sobre la aplicación de hollín de fulereno y sus derivados. En próximas investigaciones se profundizará al respecto.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), la Coordinación de Investigación Científica de la UMSNH y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo para llevar a cabo esta investigación.

REFERENCIAS

[1] F, Manzano-Agugliaro.,A Alcayde, A., Montoya, F. G., Zapata-Sierra, A., & Gil, C. Scientific production of renewable energies worldwide: an overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *18*, 134-143. 2013

[2] S. Kalogirou. Solar thermal collectors and applications. *Progress in energy and combustion science*, *30*(3), 231-295. 2004

[3] M. González-Avilés, L. B. López-Sosa, H. Servín-Campuzano & D. González-Pérez. Adopción tecnológica sustentable de cocinas solares en comunidades indígenas y rurales de Michoacán. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, *16*(1). 2017

[4] G. Altun-Çiftçioğlu, Gökulu, F. Kadırgan & M. Kadırgan. Life cycle assessment (LCA) of a solar selective surface produced by continuous process and solar flat collectors. *Solar Energy*, *135*, 284-290. 2016

[5] R. P. Feynman. QED The strange theory of light and matter. 1st ed. Princeton: Princeton University Press; 1985.

[6] C. Granqvist. Solar energy materials. *Applied Physics A*, *52*(2), 83-93. 1991.

[7] M. Gao, L. Zhu, C. Peh & G. Ho. Solar absorber material and system designs for photothermal water vaporization towards clean water and energy production. *Energy & Environmental Science*. 2018.

[8] C. E. Kennedy. *Review of mid-to high-temperature solar selective absorber materials* (No. NREL/TP-520-31267). National Renewable Energy Lab., Golden, CO.(US). 2002

[9] C. Atkinson, C. Sansom, H. Almond & C. Shaw. Coatings for concentrating solar systems–A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *45*, 113-122. 2015.

[10] W. Krätschmer, L. Lamb, K. Fostiropoulos, & D. Huffman. Solid C60: a new form of carbon. *Nature*, *347*(6291), 354. 1990.

[11] H. Calderon, I Estrada-Guel, I., Alvarez-Ramírez, F., Hadjiev, V. G., & Hernandez, F. R. Morphed graphene nanostructures: experimental evidence for existence. *Carbon*, *102*, 288-296. 2016.

[12] H. Calderon, A., Ramírez, F. A., Guel, I. E., Hadjiev, V. G., & F. Hernandez. Electron Microscopy of Morphed Graphene Nanostructures Synthesized by Mechanical Milling. *Microscopy*. 2016.

[13] A. Fals, V. Hadjiev & F. Hernández. Multi-functional fullerene soot/alumina composites with improved toughness and electrical conductivity. Materials Science and Engineering: A, 558, 13-20. 2012.

[14] F. Robles-Hernández & H. Calderón. Nanostructured Al-Al4C3 composites using C_Graphite or C_Fullerene as initial reinforcements. In ICCE-16 Conference. Kungming. 2008.

[15] H. Calderon, I. Estrada-Guel, F. Alvarez-Ramírez, V. Hadjiev & F. Hernandez. Morphed graphene nanostructures: experimental evidence for existence. *Carbon*, *102*, 288-296. 2016

[16] H. Calderon, F. Ramírez, I. Guel, V. Hadjiev & F. Hernandez. Electron Microscopy of Morphed Graphene Nanostructures Synthesized by Mechanical Milling. *Microscopy and Microanalysis*, *22*(S3), 1250-1251. 2016.

[17] G. Andrievsky, V. Klochkov, A.Bordyuh & G. Dovbeshko. Comparative analysis of two aqueous-colloidal solutions of C60 fullerene with help of FTIR reflectance and UV–Vis spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, *364*(1-2), 8-17. 2002.

[18] S. Andreev, D. Purgina, E. Bashkatova, A. Garshev, A. Maerle, I. Andreev & M. Khaitov. Study of fullerene aqueous dispersion prepared by novel dialysis method: simple way to fullerene aqueous solution. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, *23*(9), 792-800. 2015.

[19] V. Ţucureanu, A. Matei & A. Avram. FTIR spectroscopy for carbon family study. *Critical reviews in analytical chemistry*, *46*(6), 502-520. 2016.

[20] S. Singh, P. Bairagi & N. Verma. Candle soot-derived carbon nanoparticles: An inexpensive and efficient electrode for microbial fuel cells. *Electrochimica Acta*, *264*, 119-127. 2018

[21] S. Singh, D. Singh, S. Singh & A. Pandey. Candle soot derived carbon nanoparticles: Assessment of physico-chemical properties, cytotoxicity and genotoxicity. *Chemosphere*, *214*, 130-135. 2019

[22] Q. Xie, S. Zhou, S. Wu, Y. Zhang & P. Zhao. Supercapacitive behavior of laminar-structured carbon cloth with alternating graphene and hybrid nanofibers: A synergistic effect of graphene-coating and post-oxidization. *Applied Surface Science*, *407*, 36-43. 2017

[23] O. Akhavan. Bacteriorhodopsin as a superior substitute for hydrazine in chemical reduction of single-layer graphene oxide sheets. *Carbon*, *81*, 158-166. 2015

[24] Aero Comex, Alta Temperatura. Disponible en: http://www.comex.com.mx/aerosoles/aero-comex-alta-temperatura.

Generador eléctrico modular: Stirling-concentrador solar

Eduardo Ramírez-García, David Valencia-Contreras, Melitón Estrada-Jaramillo
Ingeniería en Energía
Universidad de la Ciénega del Estado de Michoacán de Ocampo
Sahuayo, Michoacán, México
lalormz14@hotmail.com, david_hivrahimovic@hotmail.com, mestrada@ucienegam.edu.mx

***Resumen*— Nos encontramos en una sociedad tecnológicamente desarrollada o en vías del desarrollo, lo que nos lleva a un consumo excesivo de energía eléctrica. Por desgracia la mayoría de la energía eléctrica producida en el planeta es por la quema de los hidrocarburos produciendo altos niveles de gases de efecto invernadero y por otro lado un uso desgastante de los mismos. Por esta razón es de gran importancia la búsqueda del aprovechamiento de las fuentes de energía renovable capaces de generar trabajo mecánico para después convertirlo en energía eléctrica de una manera amigable con el medio ambiente y que sea segura para las generaciones futuras.**

La energía solar es una alternativa bastante atractiva ya que se puede considerar como fuente de energía inagotable, ahí su importancia para el mejor aprovechamiento para la producción de energía eléctrica. Los motores Stirling tienen la característica de funcionar con una fuente de calor externa y un sumidero de calor. La fuente de calor pueden ser cualquier tipo de combustible e incluso la luz solar concentrada. En el presente trabajo se realizó el diseño y construcción de un prototipo de generador eléctrico modular con un motor Stirling tipo alfa presurizado. El prototipo está diseñado para generar energía eléctrica. Se presentan datos característicos y de operación del motor, se estima su desempeño a través del Diagrama P-V calculado a partir de la teoría de Schmidt, la potencia generada por el motor es de 18.4 W con una eficiencia de Carnot de 41.6 por ciento.

Keywords—Motor Stirling; generador eléctrico; solar.

I. Introducción

En México el uso de combustibles de origen fósil sigue siendo dominante en la producción de energía eléctrica, la SENER [1] reporta que hasta el año 2017 el 78.9 % de la producción eléctrica proviene de este tipo de fuente, las tecnologías convencionales utilizadas para la generación de la energía eléctrica, contribuyen con el 19% de las emisiones totales de gases de efecto invernadero a nivel nacional [2]. Por otro lado, la energía eléctrica producida en el País, se distribuye a través de los sistemas de interconexión de CFE, lo que obliga a implementar infraestructura para abastecer la electricidad a los diversos consumidores del país los cuales pueden ser de tipo industrial, residencial, comercial y servicios públicos, usos propios, agrícola, y de transporte, y en este proceso de distribución se generan pérdidas de hasta un 7.36% de la producción de todos los sistemas de producción energética [3]. Aunado a esto, se conoce que existe un rezago en el servicio eléctrico, principalmente en zonas rurales [4], esto se vuelve más problemático si se considera que existe un gran rezago social en diversos lugares, tan solo en Michoacán en la región de la Ciénega, ubicada al oriente del Estado, conformada por 14 municipios, 9 de ellos se encuentran en rezago social de entre muy bajo y bajo [5].

Por todo esto, surge la idea de desarrollar una tecnología para la generación de energía eléctrica que opere con energía térmica proveniente del sol, para aplicaciones rurales, para ello se propone un motor Stirling. Los motores Stirling se consideran motores de combustión externa, su operación está basada en un ciclo de compresión y expansión de un fluido de trabajo, sus elementos principales son el pistón de compresión o pistón de potencia, el pistón de expansión o del pistón del desplazador, el regenerador, y de acuerdo a su configuración pueden ser clasificados como tipo alfa, beta y gama [6]. Este proyecto contempla articular un concentrador parabólico a un motor Stirling para proveer energía térmica para su accionamiento, que una vez funcionando generara la energía eléctrica, la cual puede ser almacenada a través de un banco de batería e inversor para su posterior uso (ver Fig.1).

El presente trabajo se plantea la fase inicial de este proyecto, donde se presenta un diseño general enfriado a través de un sistema de refrigeración forzado el cual es accionado por una bomba y la construcción completa de un sistema generador eléctrico modular Stirling, asimismo se realiza una prueba preliminar de operación y a través de la metodología de Schmidt se determina el diagrama P-V del motor.

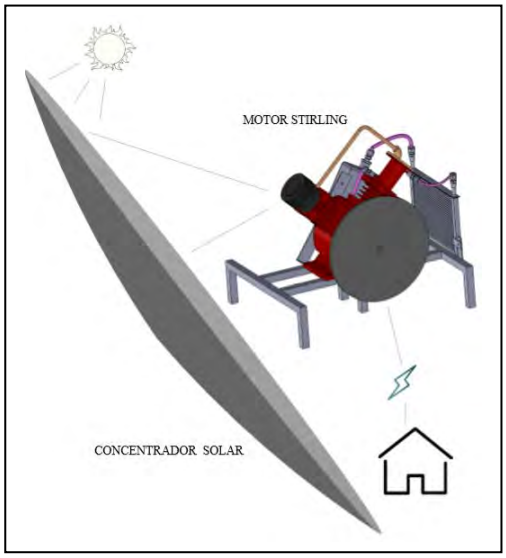
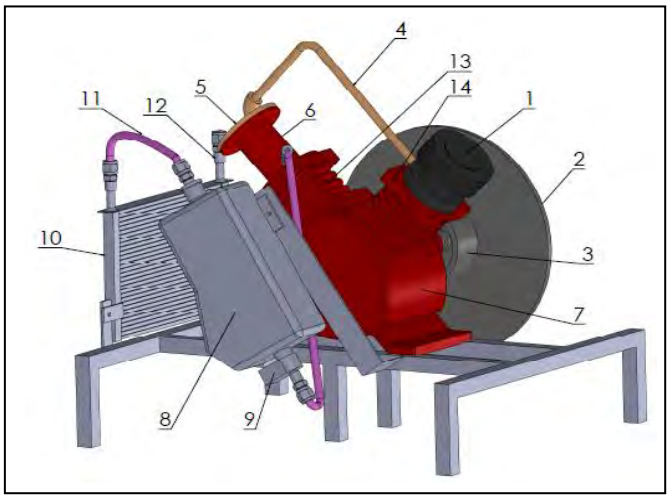


Fig. 1 Esquema general del Generador eléctrico modular.

II. METODOLOGÍA

A. Diseño conceptual del motor Stirling

El diseño y la simulación mecánica del motor Stirling fue realizada a través de un CAD comercial especializado en 3D, para después construirlo; está basado principalmente de un cabezal de un compresor, siendo esta el centro de todo el desarrollo, se realizan algunas modificaciones y se diseñan y acoplan nuevas piezas, para así garantizar el funcionamiento del motor. El compresor es un motor bicilíndrico modelo: 14CABEZA003CH, marca Karlen, de 1.1 HP, fabricado de hierro fundido. Los componentes del compresor que se reutilizaron son: el monoblock, el cigüeñal, las chumaceras del cigüeñal, los dos cilindros y los dos pistones. En la figura 2 se muestra el diseño conceptual del motor Stirling con los demás componentes agregados y también se muestra el diseño del sistema de enfriamiento.



La Fig. 2. Esquema general del motor Stirling Solar.

Los componentes del motor Stirling que se encuentran enumerados en la figura 2 serán explicados brevemente a continuación:

1. Foco caliente (receptor): este dispositivo se encarga de transferir el calor de la luz solar concentrada hacia el fluido de trabajo,
2. Volante de inercia: se encarga de almacenar energía cinética para así mantener el giro en el motor.
3. Generador: este dispositivo se encarga de convertir la energía mecánica del motor a energía eléctrica.
4. Tubo conector: comunica la salida del foco caliente con el regenerador, conduciendo el fluido de trabajo entre ambas zonas.
5. Regenerador: en este dispositivo se encuentra alojada malla metálica encargada de almacenar y ceder calor al fluido de trabajo.
6. Intercambiador de calor de flujo cruzado: se encarga de disminuir la temperatura del fluido de trabajo del motor.
7. Monoblock: es la base donde se encuentran sujetados una serie de componentes (ambos cilindros y sujetador del cigüeñal).
8. Depósito del líquido refrigerante.
9. Bomba del líquido refrigerante con manguera conectora entre el depósito y la entrada del intercambiador de calor de flujo cruzado.
10. Radiador
11. Manguera conectora entre salida del radiador y entrada del depósito.
12. Manguera conectora entre salida del intercambiador de calor de flujo cruzado y entrada del radiador.
13. Cilindro del pistón frío.
14. Cilindro del pistón caliente.

Una modificación importante en el motor Stirling es el aumento de longitud del pistón del foco caliente, esta se realizó con tubo de acero inoxidable para aumentar el área de transferencia de calor, la Fig. 3 muestra el diseño del pistón.

Fig. 3. Pistón del foco caliente.

Otra pieza importante fue el diseño del receptor de calor, el cual tiene la característica que cuenta con aletas internas que se le incorporaron para aumentar la transferencia de calor hacia dentro del cilindro caliente. El material que se utilizó para construir la pieza es hierro vaciado, luego se rectificó y se dejó a las medidas exteriores e interiores, para luego, al final, hacer las aletas. En la figura 4 se muestra el diseño del receptor solar.

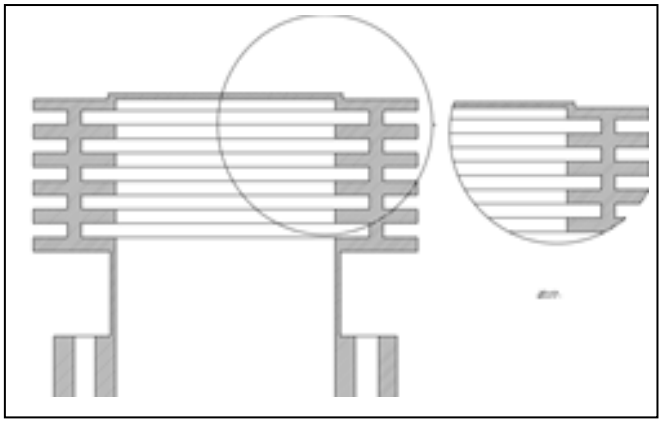


Fig. 4. Diseño del receptor solar.

El intercambiador de calor también se diseñó y construyó, para ello se utilizó tubo de acero y dos discos del mismo material, se soldaron en los extremos del tubo con soldadura de bronce, y cinco tubos de cobre dentro del tubo. En la Fig. 5 se muestra el diseño del intercambiador de calor.

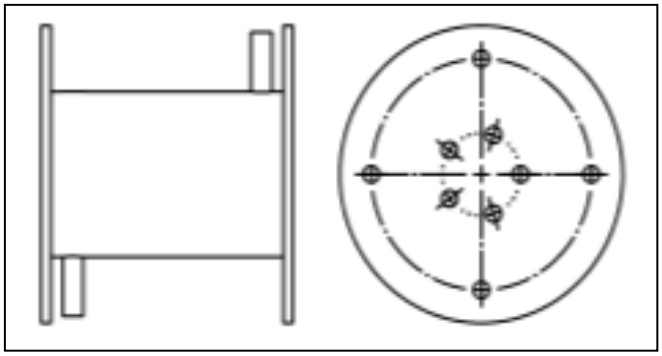


Fig. 5. Diseño del intercambiador de calor.

Las tablas 1, 2 y 3 presentan las características del motor Stirling, las características del intercambiador de calor y el radiador respectivamente.

Tabla 1. Datos del motor Stirling solar.

Descripción	Variable	Valor	Unidad
Presión del motor	P	206843	Pa
Volumen de barrido del pistón de expansión o pistón desplazador	VSE	78.5	cm3
Volumen de barrido del pistón de compresión o pistón de potencia	VSC	78.5	cm3
Volumen muerto del espacio de expansión	VDE	12.5	cm3
Volumen del regenerador	VR	57	cm3
Volumen muerto del espacio de compresión	VDC	50	cm3
Ángulo de fase	dx	90	Grados

Tabla 2. Datos del intercambiador de calor.

Descripción	Valor	Unidad
Capacidad de almacenamiento del refrigerante	100	cm3
Longitud de los tubos	50	Cm
Número de tubos	5	-
Diámetro de los tubos	0.9525	Cm
Tipo de intercambiador	contraflujo	-
Fluido de trabajo	Refrigerante Comercial	-

Tabla 3. Datos del radiador.

Descripción	Valor	Unidad
Volumen	190	cm3
Área de disipación	50	cm2
Tipo de intercambiador	Flujo cruzado	-

B. Teoría de Schmidt para determinar el diagrama P-V del motor Stirling

A partir de los volúmenes del motor, obtenidos de la geometría interna, es posible determinar el diagrama P-V que permite determinar el desempeño del motor, la teoría de Schmidt supone las siguientes consideraciones [7]:

- No existe perdida de presión en los intercambiadores de calor y no existe diferencia de presión interna.
- Los procesos de expansión y compresión son isotérmicos.
- El fluido de trabajo se comporta como un gas ideal.
- La regeneración siempre ocurre.
- Los espacios muertos mantienen la temperatura durante el ciclo.
- La temperatura del gas en el regenerador es el promedio de la temperatura del gas en expansión y la temperatura del gas en compresión.
- Los volúmenes de expansión y compresión tienen comportamiento de tipo senoidales.

Para la configuración alfa las ecuaciones gobernantes de acuerdo con la teoría de Schmidt son las siguientes:

$$PV = mRT \tag{1}$$

$$V_E = \frac{V_{SE}}{2}(1-\cos x)+V_{DE} \tag{2}$$

$$V_C = \frac{V_{SC}}{2}\{1-\cos(x-dx)\}+V_{DC} \tag{3}$$

$$V = V_E + V_R + V_C \tag{4}$$

$$m = \frac{PV_E}{PV_R} + \frac{PV_R}{RT_R} + \frac{PV_C}{PT_C} \tag{5}$$

$$t = \frac{T_C}{T_E} \tag{6}$$

$$v = \frac{V_{SC}}{V_{SE}} \tag{7}$$

$$X_{DE} = \frac{V_{DE}}{V_{SE}} \tag{8}$$

$$X_{DC} = \frac{V_{DC}}{V_{SE}} \tag{9}$$

$$X_R = \frac{V_R}{V_{SE}} \tag{10}$$

$$T_R = \frac{T_E + T_C}{2} \tag{11}$$

$$m = \frac{P}{RT_C}\left(tV_E + \frac{2tV_R}{1+t} + V_C\right) \tag{12}$$

$$m = \frac{PV_{SE}}{2RT_C}\{S - B\cos(x-a)\} \tag{13}$$

$$a = \tan^{-1}\frac{v \cdot \sin dx}{t + \cos dx} \tag{14}$$

$$S = t + 2tX_{DE} + \frac{4tX_R}{1+t} + v + 2X_{DC} \tag{15}$$

$$B = \sqrt{t^2 + 2tv\cos dx + v^2} \tag{16}$$

$$P = \frac{2mRT_C}{V_{SE}\{S - B\cos(\boldsymbol{\theta} - a)\}} \tag{17}$$

$$P_{mean} = \frac{1}{2\pi}\int P dx = \frac{2mRT_C}{V_{SE}\sqrt{S^2 - B^2}} \tag{18}$$

$$C = \frac{B}{S} \tag{19}$$

$$P = \frac{P_{mean}\sqrt{S^2 - B^2}}{S - B\cos(x-a)} = \frac{P_{mean}\sqrt{1-c^2}}{1 - c\cdot\cos(x-a)} \tag{20}$$

$$P_{min} = \frac{2mRT_C}{V_{SE}(S+B)} \tag{21}$$

$$P = \frac{P_{min}(S+B)}{S - B\cos(x-a)} = \frac{P_{min}(1+c)}{1 - c\cdot\cos(x-a)} \tag{22}$$

$$P = \frac{P_{max}(S-B)}{S - B\cos(x-a)} = \frac{P_{max}(1-c)}{1 - c\cdot\cos(x-a)} \tag{23}$$

Finalmente se realiza una prueba preliminar, midiendo temperaturas y RPM del motor Stirling utilizando como fuente de energía Gas LP. El modelo matemático es resuelto a través de un simulador para motores Stirling tipo alfa [8], partiendo de los datos geométricos del motor así como de los datos obtenidos de la prueba.

RESULTADOS

La Fig. 6, muestra el motor Stirling Solar terminado y montado en su base.

Fig. 6. Diseño terminado del motor Stirling.

En la Fig. 7, se presentan los gradientes de temperatura en el cilindro del pistón caliente de la prueba realizada al motor.

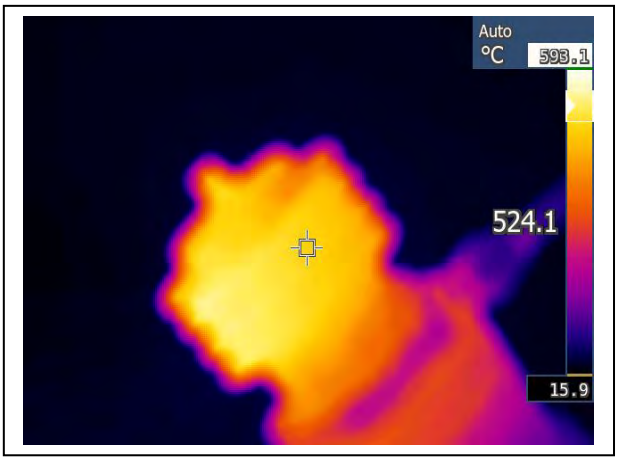


Fig. 7. Gradiente de temperatura del cilindro caliente.

La Fig. 8 presenta el gradientes de temperatura del Cilindro del pistón frio, se observa que el intercambiador de calor está operando de manera adecuada, ya que la temperatura que presenta es cercana a la más baja registrada por la cámara.

Los datos medidos en el motor Stirling, se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Datos obtenidos de la prueba realizada en el motor Stirling solar

Descripción	Variable	Valor	Unidad
Temperatura de gas de expansión	TH	553.15	K
Temperatura del gas del espacio de compresión	TC	323.15	K
Temperatura del gas del espacio del regenerador	TR	380.15	K
Velocidad del motor	n	420	RPM

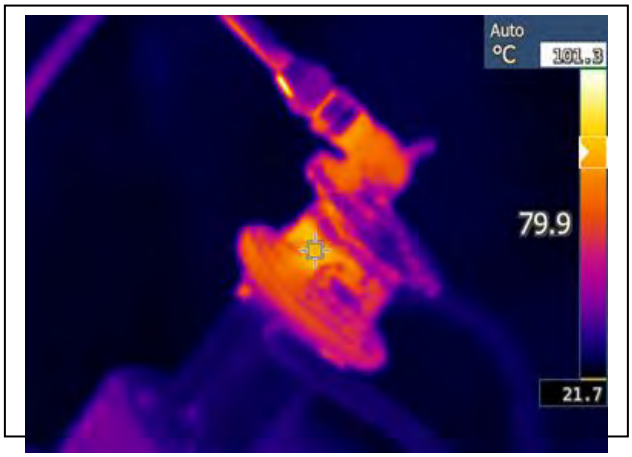


Fig. 8. Gradiente de temperatura del cilindro frio.

Aplicando la teoría de Schmidt y los datos de las tablas 1 y 4, se obtiene la Fig. 9, que es el diagrama P-V, que permite identificar la potencia que desarrolla el motor. La potencia estimada es de 18.4 W y se estima una eficiencia de Carnot de η = 41.6 %.

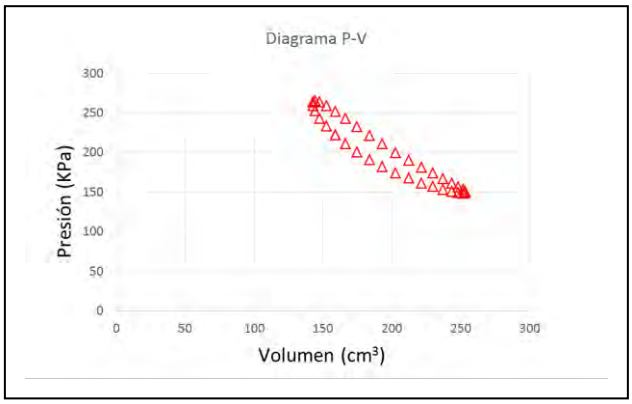


Fig. 9. Diagrama P-V del motor Stirling.

CONCLUSIÓN

En este trabajo se presentó el diseño conceptual de un motor Stirling para aplicación solar, también la descripción de sus principales elementos y las características técnicas de este, asimismo se presenta el prototipo terminado. De los datos de operación obtenidos de la prueba, se estima una potencia desarrollada de 18.4 W y una eficiencia de Carnot de η = 41.6 %, el motor utilizó gas LP para su calentamiento.

El intercambiador de calor funciona adecuadamente manteniendo una temperatura cercana a la del ambiente, provocando una diferencia de temperatura adecuada para su movimiento. De manera general el prototipo funciona sin embargo se requiere hacer mejoras y adecuaciones para aumentar la potencia y la velocidad angular antes de pasar a otra etapa de este proyecto.

REFERENCIAS

[1] SENER, “Infraestructura actual del Sistema Eléctrico Nacional”, Programa de desarrollo del Sistema eléctrico Nacional 2018-2032, 2018.

[2] SENER, “Programa de desarrollo del sistema eléctrico nacional 2016-2030”, Secretaria de Energía, México”, (s.a.).

[3] L. J. Ramos y M. Montenegro, “La generación de energía eléctrica en México”, Tecnología y Ciencias del Agua, vol. III, núm. 4, 2012, pp. 197-211

[4] L. Sánchez, "El consumo energético de los hogares en México", en Coyuntura Demográfica, núm. 2, 2012, pp. 81-86.

[5] SEDESOL, “Informe anual sobre la situación de pobreza y rezago social”, Secretaria de Desarrollo Social, México, 2017.

[6] B. Kongtragool, S. Wongwises, “A review of solar-powered Stirling engines and low temperature differential Stirling engines”, Renewable and Sustainable Energy Reviews., 7, 2003, pp. 131–154.

[7]] K.Hirata, “Schmidt theory for Stirling engines”, National Maritime Research Institute, 1997.

[8] M. F. Suárez Sánchez, “Evaluación de un sistema Bomba-Stirling para suministro de agua en la región de La Ciénega de Michoacán” Tesis de Licenciatura, Universidad de la Ciénega del Estado de Mi chocan de Ocampo, 2018.

.

Síntesis de redes de intercambio de calor con punto de pliegue y SYNHEAT: Un caso de estudio 6h-4c

*L.E. Pedroza-Robles[1], M.G. Hidalgo-Muñoz[1], J.M. Zamora-Mata**
Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
Ciudad de México, México
*jmzm@xanum.uam.mx

***Resumen*— La síntesis de redes de intercambio de calor es un tema central en el campo de la integración de procesos. Las metodologías de síntesis se pueden clasificar como secuenciales o simultáneas. El alcance y las capacidades de las metodologías de síntesis que se desarrollan son valorados mediante la solución de casos de estudio de referencia ("benchmark problems") con diferentes grados de dificultad dependiendo del número de corrientes de proceso y de servicios auxiliares involucrados. El objetivo de este trabajo consiste resolver un caso de estudio con grado de dificultad intermedio, el cual comprende 6 corrientes calientes, 4 corrientes frías, un servicio de calentamiento y un servicio de enfriamiento. A partir de la optimización del diseño de menor costo disponible en la literatura se demuestra que ésta es una solución sub-óptima dentro de los diseños contenidos por la estructura de red. Así mismo, se utiliza el método de punto de pliegue reemplazando la evolución heurística de la red por una etapa que optimiza un modelo de programación no lineal. Además, se resuelve el modelo de programación no lineal entera mixta SYNHEAT mediante un algoritmo de multi-arranque aleatorio y posteriormente se optimiza el diseño obtenido para desarrollar un diseño final con mezclado no isotérmico. En este trabajo se presentan tres diseños con costos por debajo al de la mejor solución disponible en la literatura.**

Keywords*— *Síntesis de redes de intercambio de calor; caso de estudio; metodología de punto de pliegue; programación matemática; modelo SYNHEAT.

I. INTRODUCCIÓN

Dentro de la ingeniería de sistemas de proceso, la síntesis de redes de intercambio de calor (RIC) ha sido uno de los campos de mayor interés e investigación debido a que permite hacer un uso más eficiente de la energía y reducir los costos de operación de un proceso. La síntesis de RIC consiste en determinar una estructura óptima que facilite el intercambio de calor entre un conjunto de corrientes de proceso calientes y frías, y un conjunto de servicios auxiliares disponibles para calentamiento y enfriamiento a un costo total anual (CTA) mínimo.

Sin embargo, el diseño de redes de intercambio de calor que sean rentables y eficientes resulta complicado debido a que la naturaleza del problema de síntesis de RIC es altamente combinatoria y no convexa. El número de posibles apareamientos de corrientes puede ser muy alto incluso para problemas pequeños, y aumenta de forma exponencial con el número de corrientes involucradas en el problema [1]. El principal desafío en la síntesis de RIC está en el desarrollo de metodologías capaces de manejar estas dificultades y reducir con ello la posibilidad de producir diseños de baja calidad.

El problema de síntesis de redes de intercambio de calor se puede abordar de forma secuencial o simultánea. En el enfoque secuencial, el problema original se descompone en problemas más pequeños que se resuelven progresivamente para determinar metas de diseño. La metodología más representativa de este enfoque corresponde a la tecnología de punto de pliegue ("Pinch Technology") [2-4]. Las técnicas simultáneas, en cambio, resuelven el problema completo sin descomponerlo, desarrollando modelos de programación matemática a partir de una superestructura dada que contiene un número finito de posibles arreglos para la red. La superestructura por etapas desarrollada por Yee y Grossmann (1990) [5], es quizá la más utilizada para la síntesis de RIC. La superestructura incluye divisores y mezcladores en cada etapa que permiten que cualquier par de corrientes frías y calientes intercambien calor. El modelo SYNHEAT de programación no lineal entera mixta (PNL-EM) asociado a la superestructura optimiza simultáneamente el número de intercambiadores de calor, el costo de los servicios, y el costo de capital considerando mezclado isotérmico al final de cada etapa.

La solución de problemas de referencia o "benchmark problems", es una práctica útil para valorar y comparar la capacidad y el alcance de las distintas metodologías desarrolladas para la síntesis y diseño de RIC. El tamaño y grado de dificultad de los problemas de referencia que se utilizan no se restringe a un número de dado de corrientes de proceso y de servicios auxiliares. Sin embargo, una estrategia de solución al problema de síntesis es mejor valorada cuando se desarrolla para problemas de tamaños mediano y grande.

En este trabajo se aborda un caso de estudio presentado en el trabajo de Briones y Kokossis (1999)[6] con un grado de dificultad medio. Se exploran diferentes estrategias de síntesis que involucran la tecnología de punto de pliegue, la solución del modelo de PNL-EM SYNHEAT, y la optimización de RIC con programación no lineal (PNL) utilizando diferentes resolvedores comerciales.

[1]Se reconoce el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para cursar el doctorado 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.

II. Enunciado del problema

El problema de síntesis de RIC se define de la siguiente manera. Se cuenta con un conjunto de corrientes de proceso calientes 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, así como sus correspondientes costos unitarios. El propósito del problema abordado consiste en determinar el diseño de red con el menor CTA posible.

Las suposiciones de trabajo son: 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 y de valor constante; v) se especifica una diferencia de temperaturas 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.

III. Metodología

En este trabajo se utilizan dos metodologías clásicas para la síntesis de redes de intercambio y se propone equiparlas con una etapa final de optimización con multi-arranque estocástico. La metodología de punto de pliegue es una estrategia secuencial y representa una de las técnicas más utilizadas en la práctica debido a su simplicidad conceptual y a su capacidad de determinar diseños de red factibles. Por otro lado, el modelo SYNHEAT, caracterizado como una estrategia simultánea, es uno de los principales paradigmas en el contexto de la programación matemática para diseñar redes óptimas de forma automatizada.

A. *Metodología de punto de pliegue*

La metodología de punto de pliegue [2,3] es una estrategia para la integración de calor la cual permite identificar de forma sistemática, para un valor dado de la diferencia de temperaturas para la recuperación de calor (HRAT), metas de diseño previas al desarrollo de una estructura red de intercambio de calor, utilizando únicamente los datos de las corrientes de proceso. Las metas de diseño son determinadas progresivamente de acuerdo al impacto que tienen sobre el costo del diseño final de la red, con el siguiente orden: Consumo mínimo de servicios auxiliares, número mínimo de equipos, área para el intercambio de calor y estimado del costo total anual de la red. Posteriormente las metas son utilizadas como guía para el desarrollo y evolución heurística de la red de recuperación de calor.

A grandes rasgos la metodología de punto de pliegue utiliza una perspectiva física basada en principios termodinámicos para determinar un punto crítico para la recuperación de calor (o punto de pliegue) separando el problema en dos regiones en donde es posible diseñar la red de intercambio de calor de forma independiente.

1) *Metas de diseño.*

a) *HRAT*

La diferencia de temperaturas para la recuperación de calor (HRAT) es un parámetro que establece la posición relativa de los perfiles de temperatura de las corrientes de proceso, el punto donde la distancia es mínima entre los perfiles representa un cuello de botella para la recuperación de calor y es conocido como el punto de pliegue. Este parámetro relaciona el nivel de recuperación de energía y la cantidad de servicios auxiliares requeridos, una disminución en el valor de HRAT permite una mayor recuperación de calor, sin embargo, la reducción en las diferencias de temperatura implica una mayor área de intercambio de calor requerida. En otras palabras, el HRAT es un parámetro que mide la compensación entre las metas de costos de operación (servicios auxiliares) y costos de capital (intercambiadores).

b) *Máxima recuperación de calor*

Para un valor del parámetro HRAT es posible determinar metas de máxima recuperación de calor, en otras palabras, el requerimiento mínimo de servicios auxiliares de calentamiento y enfriamiento. Una alta recuperación de energía supone una disminución en los costos de operación de una planta, que corresponden a uno de los principales factores en el costo total del proceso.

El punto de pliegue divide el sistema de recuperación de energía en dos secciones, arriba del punto de pliegue donde la temperatura es mayor y únicamente se aceptan servicios de calentamiento; y abajo del punto de pliegue donde la temperatura del proceso es menor y sólo se aceptan servicios de enfriamiento. Estas reglas se fundamentan en la segunda ley de la termodinámica [7] y deben ser respetadas para alcanzar la máxima recuperación de energía; adicionalmente, no debe existir intercambio de calor a través del punto de pliegue, permitiendo reducir un sistema integrado para ser diseñado por separado. Las metas de energía pueden ser determinadas mediante diferentes estrategias, por ejemplo, las curvas compuestas o la cascada de energía [8].

c) *Número mínimo de intercambiadores de calor*

Los cargos fijos incorporan costos por cada equipo instalado, por este motivo es usual que se busque determinar diseños de red factibles que recuperen calor de forma eficiente con el menor número de equipos posible. La regla (N - 1) [9] es una simplificación de la regla de Euler de la teoría de gráficas ($U = Nst + L - S$), donde U representa el número de unidades de intercambio de calor, Nst es el número total de corrientes de proceso y servicios auxiliares, L es el número de lazos independientes y S es el número de problemas independientes o subsistemas. Debido a que la determinación de metas se requiere previa al diseño, es imposible conocer en este punto el número de lazos cerrados y subredes de la red, no obstante, como el objetivo es determinar el número mínimo de equipos, es natural asumir diseños sin lazos cerrados ($L = 0$),

por otro lado, se puede aceptar de forma conservadora un único subsistema (S = 1).

Con el fin de que las metas de número mínimo de intercambiadores de calor sean compatibles con las metas de energía se debe considerar la regla (N - 1) por arriba y por debajo del punto de pliegue por separado.

d) Área mínima de transferencia de calor

Las metas de área son útiles para estimar el costo de capital asociado a la superficie de intercambio de calor que requeriría un diseño de red para el valor de un HRAT dado. Las metas se calculan considerando transferencia de calor vertical sobre las curvas compuestas y están dadas por la siguiente expresión [10].

$$A = \sum_m \left(\frac{1}{DTML} \right)_m \sum_n \left(\frac{Q_n}{h_n} \right)_m \tag{1}$$

Donde *DTML* es la diferencia media logarítmica de temperaturas, Q_n es el cambio de entalpía y h_n es el coeficiente de película para la transferencia de calor; n denota la *n-ésima* corriente de proceso y m es el *m-ésimo* intervalo de entalpía donde existe un cambio en los flujos de capacidad calorífica sobre las curvas compuestas. Cabe mencionar que las metas de área representan un mínimo únicamente si los coeficientes de película para todas las corrientes de proceso son iguales, de otra manera resultan en un valor aproximado.

e) Estimación de costo total anual

Una vez obtenidas las metas asociadas a los costos de operación y de capital, es posible estimar el costo del sistema de recuperación de energía sin la necesidad de plantear un diseño en forma. La ecuación para el CTA está dada de la siguiente forma.

$$\mathrm{CTA} = \left(\mathrm{C}_{hu} \cdot Q_{hu} + \mathrm{C}_{cu} \cdot Q_{cu} \right) + \left(N_{eq} \left[a + b \left(\frac{A}{N_{eq}} \right)^c \right] \right) \tag{2}$$

Donde C_{hu}/C_{cu} son los costos por unidad de energía correspondientes al uso servicios de calentamiento y enfriamiento. N_{eq} es el número mínimo de intercambiadores de calor, a, b y c son los coeficientes de la ley de costos que se establecen de acuerdo con las características del intercambiador de calor y A es el área de intercambio de calor.

f) Supermetas

El desarrollo de metas está determinado para cierto valor del parámetro HRAT, no obstante, una elección pobre de este parámetro podría conducir a diseños de red que no presenten características favorables que se traduzcan en diseños finales de bajo costo, por ejemplo, redes que recuperen una cantidad excesiva de calor, pero requieran un área de intercambio considerable para llevar a cabo dicha tarea. En este sentido, debe existir un cierto valor del parámetro HRAT que presente las metas con mejores beneficios en términos de costos de capital y costos de operación, a este proceso se le conoce como supermetas u optimización del HRAT [11]. El valor del HRAT óptimo se obtiene calculando el costo estimado para diferentes valores de HRAT y seleccionando el parámetro que conduzca a las metas de menor costo.

2) Diseño de red MER

Identificar el punto de pliegue para dividir el problema de síntesis de RIC, permite generar diseños de red que cumplan con las metas de máxima recuperación de energía (MER). El desarrollo de una red MER se realiza para el mejor valor de HRAT, disminuyendo de forma importante el espacio de solución en términos de diversidad de diseños e incrementando en cierta medida las posibilidades de que la red de intercambio de calor final presente un CTA bajo. Los elementos clave para el desarrollo de una red MER se describen a continuación.

El diseño de la red se inicia justo por arriba y por debajo del punto de pliegue, debido a que es donde el problema se encuentra más restringido, y en cierta medida se dificulta el intercambio de calor entre corrientes de proceso. Posteriormente se procede a colocar los intercambiadores de calor alejándose del punto de pliegue y por último se consideran los servicios auxiliares requeridos para alcanzar las temperaturas objetivo de las corrientes que presentan requerimiento o exceso de energía.

Las reglas de diseño que se deben seguir para asegurar factibilidad termodinámica son.

Arriba del punto de pliegue $CP_j \geq CP_i$, $N_j \geq N_i$,

Abajo del punto de pliegue $CP_i \geq CP_j$, $N_i \geq N_j$

Donde CP_i/CP_j es el flujo de la capacidad calorífica de las corrientes de proceso y N_i/N_j es el número de corrientes de proceso calientes y frías involucradas en el intercambio de calor en el punto de pliegue. Si alguna de estas reglas no se puede cumplir, el diseñador debe considerar divisiones en las corrientes.

3) Evolución de la red

El desarrollo de una red MER garantiza alcanzar las metas de recuperación de energía, por otro lado, el procedimiento tiende a incorporar características poco deseadas que implican incrementos en el costo de la red. Por esta razón las redes MER deben considerarse diseños iniciales que pueden ser mejorados. Usualmente la evolución de la red se logra eliminando equipos con carga térmica baja o eliminando sub-corrientes de proceso mediante la identificación de lazos cerrados.

Uno de los principales limitantes en las redes de intercambio de calor obtenidas mediante el método de punto de pliegue, se atribuye a que la evolución del diseño final depende en gran medida de la habilidad y experiencia del diseñador. Adicionalmente esta tarea supone numerosos cálculos a mano sin la garantía de que el diseño final sea una solución de bajo costo.

3') Modelo de PNL y Red MER

En este trabajo se propone sustituir la estrategia convencional de evolución de la red MER, por la solución de un modelo de PNL para la minimización del CTA de la estructura considerada como diseño base, permitiendo que el

proceso de optimización seleccione los mejores valores de las variables de decisión de forma sistemática para concluir en la red de intercambio de calor con las mejores características posibles contenida en la red MER. Núñez-Serna y Zamora (2016) [1] desarrollaron un modelo de PNL para la optimización de una variedad de diseños que surgen típicamente de las metodologías de síntesis, con características que incluyen divisiones de corrientes, mezclado no isotérmico y equipos en serie sobre un mismo ramal de una sub-corriente de proceso. El modelo permite optimizar de forma automática diseños de red base, proporcionando sus elementos topológicos mediante el uso de conjuntos. Debido a la naturaleza no convexa del modelo, la calidad de la solución puede depender de forma importante con el punto de arranque proporcionado, por esta razón Núñez-Serna y Zamora (2016) [1] proponen una estrategia de multi-arranque estocástico que combina de forma iterativa la inicialización aleatoria de las variables de decisión con la solución del modelo de PNL. De esta manera es posible evaluar diferentes regiones del espacio de solución e incrementar las posibilidades de obtener un óptimo local de bajo costo. Cabe mencionar que la estrategia de optimización posibilita la eliminación de equipos innecesarios de forma automática al llevar su carga térmica a cero, permitiendo reducir estructuralmente el diseño base si esto conduce a una disminución en el CTA.

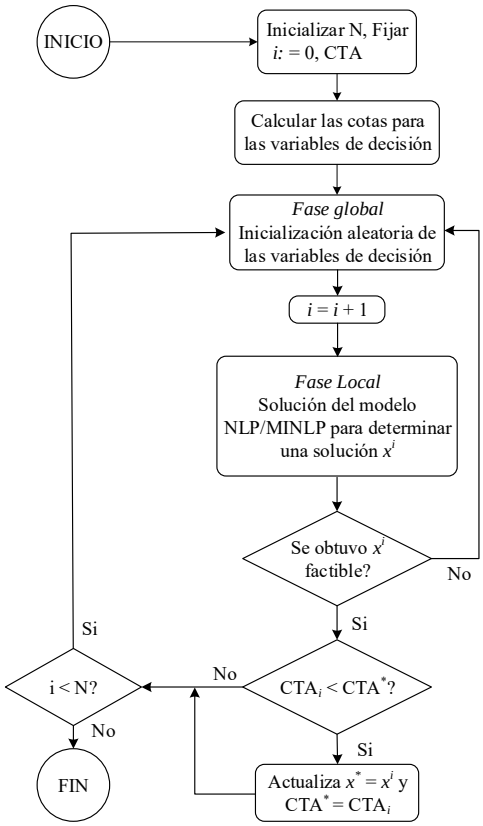


Fig. 1. Estrategia de multi-arranque estocástico para la solución de modelos de PNL o PNL-EM.

En la Fig. 1 se muestra el diagrama de flujo del algoritmo de multi-arranque estocástico en dos fases, la estrategia se inicia definiendo el costo de la mejor solución disponible en CTA^*, así mismo se fija el número de inicializaciones aleatorias N que el usuario desea evaluar. Se dispone de una fase global donde se inicializa aleatoriamente con distribución probabilística uniforme, dentro de valores de cotas previamente calculadas, los valores de las variables de decisión como son cargas térmicas, fracciones de flujo, temperaturas intermedias y áreas de intercambio de calor. Posteriormente en la fase local estos valores son tomados como punto de arranque por el modelo de PNL con el objetivo de minimizar el CTA del diseño base y determinar un óptimo local x^i. En cada iteración se guarda registro si se ha conseguido una solución de menor costo, actualizando tanto el vector que contiene a las variables de decisión de modo que $x^* = x^i$, como el costo de la mejor solución obtenida en $CTA^* = CTA_i$. El algoritmo termina cuando se ha alcanzado el límite de iteraciones seleccionadas por el usuario.

B. *SYNHEAT*

Los métodos simultáneos para la síntesis de redes de intercambio de calor en la literatura suelen estar basados en el desarrollo de una superestructura y un modelo asociado de PNL-EM, que tiene el objetivo de determinar en un solo paso, el diseño de red contenido en la superestructura con las mejores características, tanto operacionales como de costo.

1) *Superestructura*

Yee y Grossmann (1990) [5] propusieron una superestructura por etapas para la síntesis de RIC. Un ejemplo simplificado para dos corrientes de proceso calientes, dos corrientes frías en tres etapas se ilustra en la Fig. 2, en general si se plantean un número NOK de etapas existen NOK+1 fronteras de etapas. Para cada etapa, las corrientes de proceso calientes se dividen para posibilitar el intercambio de calor con cada corriente de proceso fría y en cada frontera las sub-corrientes se mezclan para re-integrar a la corriente madre que sirve de entrada para la siguiente etapa. El modelo permite divisiones de corriente en cada etapa, pero no admite más de un intercambiador por cada sub-corriente de proceso. Un solo servicio de calentamiento y enfriamiento es considerado en posición extrema para cada corriente de proceso.

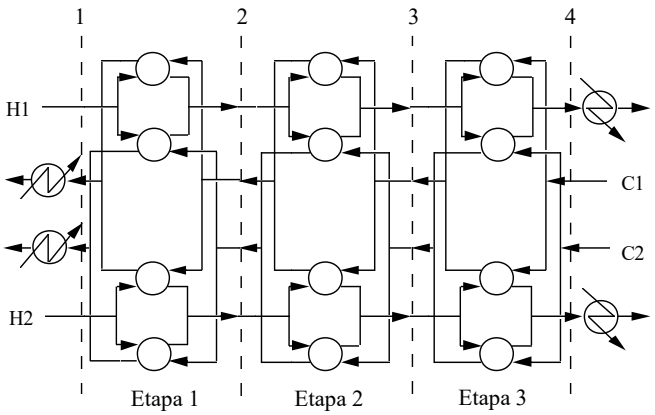


Fig. 2. Representación gráfica de la superestructura SYNHEAT para dos corrientes calientes y dos corrientes frías en tres etapas.

2) *Modelo PNL-EM*

El modelo de PNL-EM desarrollado por Yee y Grossmann (1990) [5] asume mezclado isotérmico para remover las no linealidades que requerirían los balances de energía en los

mezcladores. Variables binarias z_{ijk} son usadas para denotar la existencia de un apareamiento entre una corriente caliente *i*, con una corriente fría *j*, en la etapa *k*. El número de etapas es un parámetro que convencionalmente se elige como el número máximo entre el total de corrientes de proceso calientes y el total de corrientes frías.

En cada etapa las diferencias de temperaturas las cargas térmicas son variables continuas. Adicionalmente la DMLT se sustituye por la aproximación de Chen (1987) [12] en la función objetivo para evitar indeterminaciones cuando las diferencias de temperatura del extremo caliente o frío de algún intercambiador de calor se igualan.

3) Solución DICOPT/BARON

El uso del sistema de modelado de alto nivel GAMS incorpora resolvedores comerciales que permiten en conjunto, plantear y optimizar modelos de programación matemática. DICOPT es un programa para resolver modelos de PNL-EM basado en la extensión del algoritmo de aproximaciones exteriores con la estrategia de relajación de igualdades, el cual resuelve una serie de sub-problemas de PNL y programación lineal entera mixta (PLEM). Aunque el algoritmo en la práctica puede lidiar con algunas no-convexidades, sólo permite asegurar optimalidad en modelos convexos.

En contraste BARON es un resolvedor global para modelos de PNL y PNL-EM, el cual utiliza algoritmos de tipo ramificación y acotamiento para garantizar optimalidad global bajo suposiciones generales. No obstante, las dificultades numéricas asociadas a problemas de optimización particularmente difíciles, como lo es el problema de síntesis [13], se traducen en requerimientos computacionales considerables para obtener un óptimo global. En problemas con un número modesto de corrientes de proceso (e.g. arriba de siete corrientes de proceso), es usual que el espacio de solución del problema crezca de forma exponencial causando la explosión combinatoria del modelo.

Las limitaciones de los resolvedores comerciales estimulan el desarrollo de estrategias alternativas que permitan obtener soluciones de bajo costo en tiempos de cómputo razonables.

3') Multi-arranque estocástico para la solución del modelo SYNHEAT

En este trabajo se propone resolver el modelo de PNL-EM asociado a la superestructura SYNHEAT utilizando el resolvedor local DICOPT equipado con la estrategia de multi-arranque estocástico [1]. De esta manera se busca reducir, en cierta medida, las dificultades de las formulaciones clásicas ocasionadas por la caída prematura en una solución de baja calidad. La evaluación de diferentes puntos de arranque permite obtener múltiples diseños y eleva las posibilidades de que alguna solución presente un CTA competitivo.

La estrategia se puede formular de manera similar a lo propuesto en la Sección 3' para mejorar el método de punto de pliegue (ver Fig. 1), con la diferencia que en la fase local, se resuelve el modelo SYNHEAT de PNL-EM para determinar una solución factible.

IV. RESULTADOS

A. Caso de Estudio

En este trabajo se desarrolla un caso de estudio de dificultad intermedia. El problema fue desarrollado originalmente por Ahmad (1985) [14] y consta de seis corrientes de proceso calientes y cuatro frías, los servicios auxiliares disponibles son vapor para calentamiento y agua para enfriamiento; los datos de corrientes y la información de costos se presentan en la Tabla 1. Se hace mención de las diferencias con respecto a los datos de otras versiones del problema de síntesis estudiado por diferentes autores [15-23]. En particular, observe las diferencias en i) las temperaturas objetivo y de suministro del servicio de calentamiento; ii) la temperatura objetivo del servicio de enfriamiento; iii) el flujo de capacidad calorífica de la corriente fría C3; iv) la temperatura objetivo para la corriente caliente H5; y v) la función de costo de capital.

Tabla 1. Datos para el caso de estudio

Corrientes	TS (°C)	TO (°C)	F (kW °C^{-1})
H1	85	45	156.3
H2	120	40	50.0
H3	125	35	23.9
H4	56	46	1250.0
H5	90	85	1500.0
H6	225	75	50.0
C1	40	55	466.7
C2	55	65	600.0
C3	65	165	195.0
C4	10	170	81.3
HU	201	200	-
CU	15	25	-

h= 0.05 kW m^{-2} °C^{-1} para todas las corrientes.
Costo para los intercambiadores ($) = 300 [Área (m^2)].
Tiempo de vida de la planta = 5 años; tasa de interés = 0 %.
Costo de calentamiento = 100 $ kW^{-1} yr^{-1}.
Costo de enfriamiento = 15 $ kW^{-1} yr^{-1}.

Briones y Kokossis (1999) [6] abordaron el caso de estudio utilizando un enfoque conceptual de programación matemática para la síntesis de redes de intercambio de calor, llamado "Hypertargets". La formulación consiste en combinar el análisis de punto de pliegue con programación matemática, permitiendo el desarrollo de diseños de red con diferente nivel de complejidad, que pueden incluir desvíos de corrientes y mezclado no isotérmico para las sub-corrientes de proceso. Posterior a la etapa de metas, los autores generan su mejor diseño de red utilizando un HRAT = 30°C. El diseño se presenta en la Fig. 3 con un CTA revisado de $5,981,432.04, una recuperación total de energía igual a 53,151.5 kW y un área total de intercambio de calor de 58,140.99 m^2. La red incluye un total de once intercambiadores de calor; de los cuales siete son recuperadores, dos corresponden a calentadores y dos a enfriadores. En términos de CTA, el diseño presentado en la Fig. 3, es el mejor diseño desarrollado por Briones y Kokossis (1999) [6] y representa la mejor solución disponible en la literatura para el problema abordado. La mejor solución reportada por Ahmad (1985) [14] tiene un CTA de $5,400,000.00.

Para la solución del caso de estudio, en este trabajo se implementaron los modelos de programación matemática en el ambiente GAMS 21.4 utilizando CONOPT 3 como resolvedor

de PNL y DICOPT como resolvedor de PNL-EM para el modelo SYNHEAT. Se utilizó una computadora personal con CPU Intel i7-3770 @ 3.7 GHz y 16 GB de RAM.

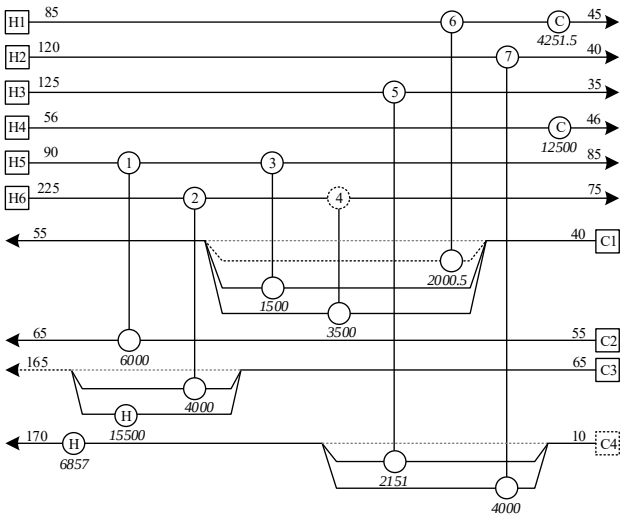


Fig. 3. Diseño de red obtenido por Briones y Kokossis [6] con CTA reportado de $5,980,000.00 (CTA revisado de $5,981,432.04)

B. *Optimización del mejor diseño de la literatura*

El diseño de red obtenido por Briones y Kokossis (1999) [6] se optimizó mediante la estrategia de multi-arranque estocástico [1] para evaluar posibles mejoras en el costo y realizar una comparación más justa con los resultados obtenidos en este trabajo.

La aplicación del método de optimización produce un diseño de red mejorado el cual se presenta en la Fig. 4 con un CTA = $5,918,774.37, energía total recuperada de 24,766.64 kW y un área de intercambio de calor de 60,292.39 m^2. Lo anterior proporciona evidencia de que la solución obtenida por Briones y Kokossis es de carácter sub-óptimo, pues una mejor distribución en los valores de las variables de decisión conduce a un diseño con las mismas características estructurales pero un CTA considerablemente menor.

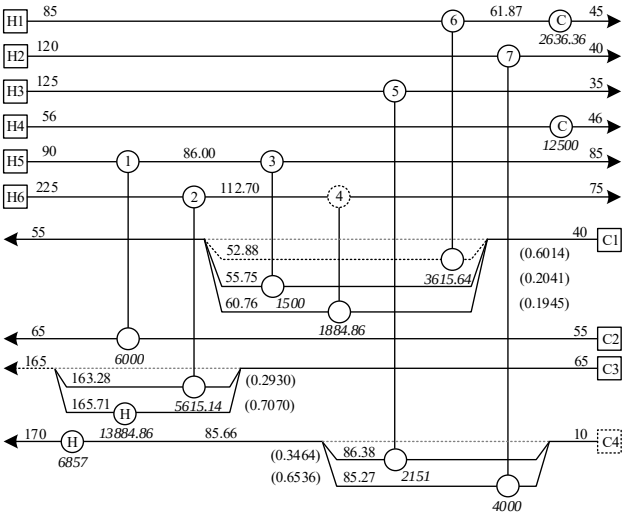


Fig. 4. Diseño obtenido al optimizar sobre la topología de Briones y Kokossis (1999) con un CTA = $5,918,774.37.

En la Tabla 2 se presenta un resumen comparativo de las soluciones obtenidas en este trabajo y de las soluciones reportadas en la literatura por diferentes autores.

C. *Diseño con metodología de punto de pliegue y PNL*

Para la elaboración de la red MER mediante el método de punto de pliegue se determinó el HRAT óptimo mediante el desarrollo del procedimiento de supermetas [11]. En la Fig. 5 se muestran las estimaciones de costo para los diferentes valores de HRAT, el mejor estimado en CTA es de $5,862,337.56 para un HRAT = 24 °C.

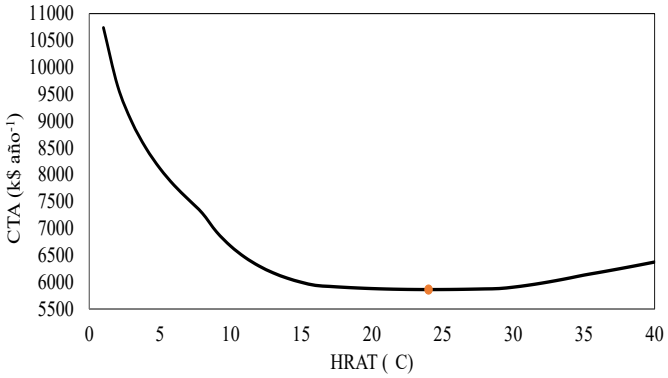


Fig. 5. Supermetas para el caso de estudio, HRAT óptimo de 24 °C.

La red de intercambio de calor determinada mediante el método de punto de pliegue presenta dieciocho intercambiadores de calor; doce corresponden a recuperadores, dos calentadores y cuatro enfriadores. El CTA asociado a esta solución es de $5,968,594.29, energía recuperada de 24,979.20 kW y área de intercambio de calor de 61,530.12 m^2. En comparación con el diseño obtenido por Briones y Kokossis (1999) [6] se genera un diseño de red con menor costo y un número elevado de intercambiadores de calor, lo cual es una característica propia de los diseños de red MER.

Se desarrolla el modelo de PNL asociado a la red MER ejecutando cien inicializaciones para la estrategia de multi-arranque estocástico, el mejor óptimo local obtenido se muestra en la Fig. 6. El CTA corresponde a $5,918,044.68, con una energía recuperada de 24,815.15 kW y un área de 60,373.2 m^2. Así, se logra desarrollar un diseño con un CTA menor en comparación con la solución reportada por Briones y Kokossis (1999) [6]. Es importante mencionar que en primera instancia un diseñador experimentado pudiera buscar eliminar lazos con el objetivo de reducir el número de equipos y divisiones de corrientes, sin embargo, el proceso de optimización aquí indica conservar todos los intercambiadores de calor. A pesar de que el diseño obtenido con el método de punto de pliegue es más complejo operacionalmente con respecto al obtenido por Briones y Kokossis (1999) [6], es posible alcanzar una solución de menor costo debido a que el problema no incluye cargos fijos en la función objetivo del problema, por lo que un número elevado de intercambiadores de calor no genera costos adicionales. Este tipo de características son difíciles de anticipar a simple vista debido a la naturaleza no lineal del problema, por esta razón, una etapa final de optimización disminuye en gran medida la incertidumbre en la toma de decisiones.

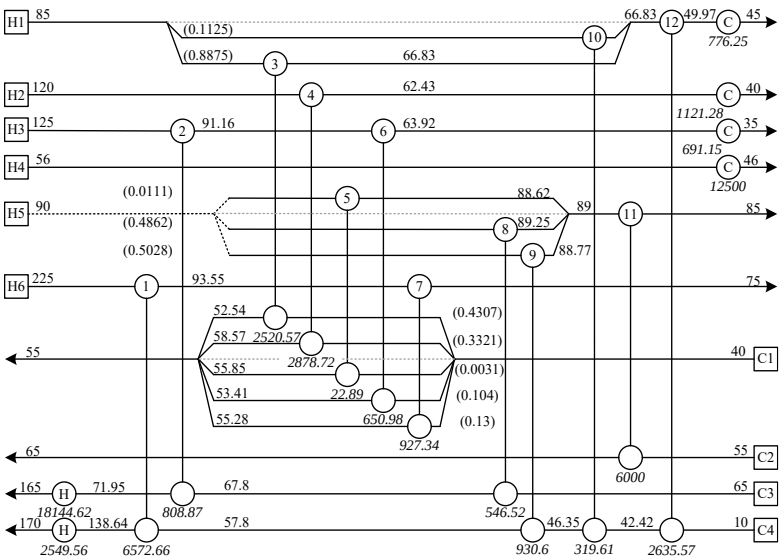


Fig. 6. Diseño de red MER optimizado con CTA = $5,918,044.04.

D. Diseños obtenidos resolviendo el modelo SYNHEAT

El modelo SYNHEAT se resolvió, en primer lugar, mediante los resolvedores BARON y DICOPT utilizando las opciones que ofrecen por defecto para medir el alcance de las implementaciones convencionales. Para la solución del modelo SYNHEAT con el resolvedor BARON se seleccionaron una y dos etapas, las tolerancias de abertura de aproximación relativas, TAA ("gap" relativo), se fijaron en 2.5 y 3.0 %, respectivamente, para cada corrida. En ambos casos se fijó un criterio de paro por límite de tiempo, establecido en 90,000 s (25 h) de CPU. La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos, como se puede observar, la soluciones de SYNHEAT/ BARON generan los diseños de red con los CTA más altos, siendo éstos de $6,303,427.79 (una etapa) y $6,710,752.25 (dos etapas). Para el caso de 1 etapa, la TAA relativa final fue de 19.44% y quedaron 114,035 nodos abiertos en el árbol de ramificación y acotamiento, mientras que con 2 etapas la TAA relativa final fue de 52.8% con un total de 20,436 nodos abiertos. El aumento de 1 a 2 etapas afecta negativamente y de manera importante la capacidad de BARON para resolver el modelo, ocasionando una degradación significativa en la solución entregada y una TAA relativa final muy alto.

Para la solución del modelo mediante DICOPT utilizando el punto de arranque por defecto que otorga el resolvedor, se exploraron las soluciones incrementando el número de etapas del modelo SYHEAT de uno a seis. La mejor solución se obtuvo con una sola etapa de la superestructura y presenta un CTA de $5,947,245.01. Nuevamente, se observa cómo el incremento en el número de etapas dificulta la solución del modelo, por lo que explorar un único punto de arranque resulta insuficiente, viéndose reflejado en el deterioro en la calidad de las soluciones conforme el modelo crece.

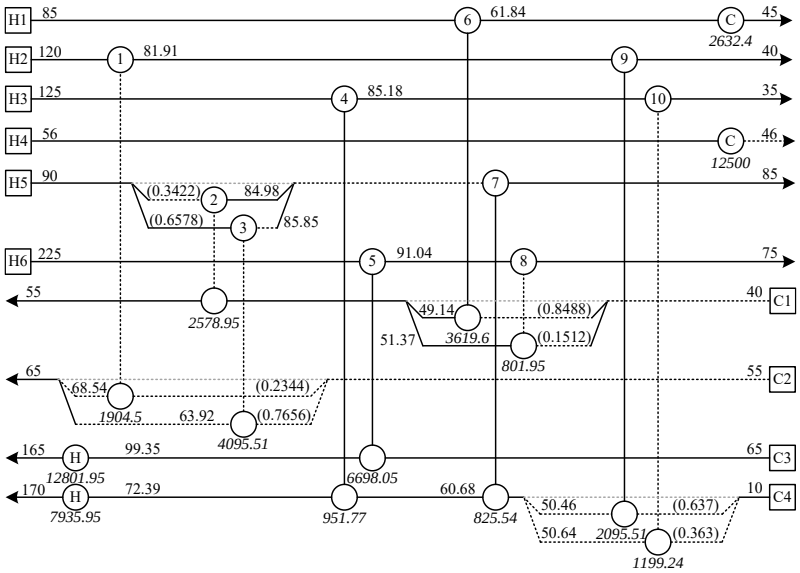


Fig. 7. Diseño de red obtenido con el modelo SYNHEAT, mezclado no-isotérmico con CTA = $5,871,727.45.

Para la solución del modelo SYNHEAT mediante la estrategia de multi-arranque estocástico propuesta en este trabajo se realizaron cien inicializaciones aleatorias y se incrementó progresivamente el número de etapas de la superestructura hasta llegar a cuatro. La mejor solución se obtuvo con cuatro etapas y presenta un CTA de $5,875,248.82 con mezclado isotérmico. La estructura del diseño presenta 14 intercambiadores de calor, de los cuales 10 corresponden a recuperadores, 2 calentadores y 2 enfriadores. Se plantea el modelo de PNL asociado al diseño referido considerando la para investigar posibles mejoras en el costo. De esta manera se descarta la suposición de mezclado isotérmico inherente al modelo SYNHEAT y es posible alcanzar el diseño de red optimizado que se presenta en la Fig. 7 con un CTA de $5,871,727.45. Esta solución representa el diseño de red con menor costo para el caso de estudio abordado.

La estrategia simultánea basada en la superestructura SYNHEAT, junto con un punto de arranque adecuado ofrece la posibilidad de desarrollar soluciones que presenten un balance adecuado entre el CTA, el calor recuperado y el número de equipos, en particular para el problema abordado se obtuvo una solución que presenta un menor número de equipos en comparación con la solución obtenida mediante el método de punto de pliegue con PNL, siendo a su vez considerablemente más económica.

De la Tabla 2 nótese como el tiempo de ejecución de las cien inicializaciones para resolver el modelo SYNHEAT incrementa en proporciones de 5 a 18 veces a medida que aumenta el número de etapas. Esta tendencia proporciona evidencia de la complejidad del modelo y de la dificultad que representa obtener soluciones de calidad para un problema de tamaño intermedio.

Tabla 2 Características de los diseños obtenidos para el caso de estudio

Diseño	HRAT (°C)	No. de Etapas	Tiempo de CPU (s)	qhu (kW)	qcu (kW)	Área (m^2)	No. de equipos	CTA (k$/ año)
Ahmad (1985)-MER[1] [14]	30	N/A	-	22,356.00	16,751	*	15	**5940.00**
Ahmad (1985)-Ahm1[1] [14]	30	N/A	-	22,356.00	16,751	*	14	6020.00
Ahmad (1985)-Ahm2[1] [14]	-	N/A	-	23,193.00	17,588	*	13	6110.00
Ahmad (1985)-Ahm3[1] [14]	-	N/A	-	23,193.00	17,588	*	12	6310.00
Briones y Kokossis-A3[2] [6]	30	-	-	22,356.00	16,751.00	58,194.00	11	**5980.00[P]**
Briones y Kokossis-B2[2] [6]	30	-	-	22,356.00	16,751.00	58,517.00	11	5999.00[P]
Briones y Kokossis-F1[2] [6]	24	-	-	22,208.00	16,602.00	59,511.00	12	6042.00[P]
Briones y Kokossis-F2[2] [6]	24	-	-	22,199.00	16,593 00	59,499.00	14	6040.00[P]
Punto de pliegue-MER	24	-	-	20,529.30	14,923.80	61,530.12	18	5968.59
Punto de pliegue-MER/PNL	-	-	-	20,694.18	15,088.68	60,371.60	18	**5918.04**
SYNHEAT-D/DICOPT	-	1	0. 412	20,712.24	15,106.74	60,823.67	11	**5947.25**
SYNHEAT- D/DICOPT	-	2	0. 981	21,511.73	15,906.23	60,301.13	15	6007.83
SYNHEAT- D/DICOPT	-	3	0. 788	22,418.84	16,813.34	58175.87	14	5984.64
SYNHEAT- D/DICOPT	-	4	1.155	22,215.86	16,610.36	59,469.84	13	6038.93
SYNHEAT- D/DICOPT	-	5	4.112	22,655.27	17,049.77	58,781.97	12	6048.19
SYNHEAT- D/DICOPT	-	6	30.913	22,163.18	16,557.68	59,565.77	14	6038.63
SYNHEAT-BARON[3]	-	1	90,000	22,818.34	17212.84	62,829.20	25	**6303.43**
SYNHEAT-BARON[4]	-	2	90,000	20,155.08	14,549.58	74,696.36	43	6710.75
SYNHEAT-MS/DICOPT	-	1	18.458	20,787.81	15,182.31	-	12	5938.99
SYNHEAT-MS/DICOPT	-	2	105.847	20,421.27	14,815.77	-	16	5904.05
SYNHEAT-MS/DICOPT	-	3	1937.354	20,463.79	14,858.29	-	18	5884.47
SYNHEAT-MS/DICOPT	-	4	10419.251	20,731.66	15,126.16	59,586.51	14	**5875.25**
SYNHEAT-MS/DICOPT-MNI	-	4	-	20,737.90	15,132.40	59,515.86	14	**5871.28**

*No reportada. [P]Costo obtenido con la aproximación de Paterson [24].
D = Punto de arranque por defecto. N/A = No aplica. MS = Multi-arranque estocástico. MNI = Mezclado no isotérmico.
[1]Punto de Pliegue. [2]Hypertargets. [3]TAA relativa final = 19.44%. [4]TAA relativa final = 52.8%.
Las mejores soluciones de cada enfoque de solución se resaltan en negrillas.

V. CONCLUSIONES

En este trabajo se desarrolló un caso de estudio con diez corrientes de proceso para la síntesis de redes de intercambio de calor. El problema de referencia presenta un grado de dificultad intermedia y es utilizado para demostrar el alcance y efectividad de diferentes estrategias de síntesis utilizadas. Las propuestas de solución desarrolladas consisten en equipar dos metodologías de síntesis bien establecidas, como son el método de punto de pliegue y la solución del modelo SYNHEAT, con una estrategia iterativa de multi-arranque estocástico para la solución de los modelos de programación matemática no convexos asociados.

La metodología secuencial de punto de pliegue permanece como el estándar para la síntesis de redes de intercambio de calor en la industria, no obstante, la etapa final de evolución de la red involucra incertidumbre en la toma de decisiones acerca de los equipos que deben ser eliminados para alcanzar el mejor diseño final en términos del CTA. En su lugar, se ha propuesto utilizar un modelo general de PNL que captura de forma sistemática la información de la red MER y se optimiza utilizando diferentes puntos de arranque para seleccionar el óptimo local de menor costo. Se demuestra la capacidad del método al obtener un diseño de red con menor costo en comparación a la mejor solución reportada hasta el momento para el problema estudiado.

El modelo SYNHEAT por otro lado, resuelve el problema de síntesis en un solo paso determinando de manera simultánea el diseño de red contenido en la superestructura con las mejores características topológicas que se traduzcan al menor CTA posible. Sin embargo, las principales limitantes de este tipo de formulaciones recaen en los requerimientos computacionales para determinar una solución óptima o en la dependencia del punto de inicialización y su relación con la calidad de la solución. Los resultados muestran que para el caso de estudio abordado, el uso de un resolvedor global determinista como BARON resulta ineficiente, ya que el gasto computacional es alto y las soluciones generadas son las menos competitivas.

El uso combinado del resolvedor DICOPT con la estrategia de multi-arranque estocástico para evaluar diferentes regiones del espacio de solución del modelo SYNHEAT, incrementa la posibilidad de obtener una solución factible de bajo costo. De esta manera se ha obtenido una solución final cerca de $69,000 por año más económica que el costo del mejor diseño de red optimizado reportado en la literatura.

REFERENCIAS

[1] R.I. Núñez-Serna and J.M. Zamora. "NLP model and stochastic multi-start optimization approach for heat exchanger networks." Applied Thermal Engineering, vol. 94, pp. 458-471, 2016.

[2] B. Linnhoff and J.R. Flower, “Synthesis of heat exchanger networks: I. Systematic generation of energy optimal networks”, AIChE Journal , vol. 24, pp. 633–642, 1978.

[3] B. Linnhoff and J.R. Flower, “Synthesis of heat exchanger networks: II. Evolutionary generation of networks with various criteria of optimality”, AIChE Journal vol. 24, pp. 642–654, 1978.

[4] T. Umeda, K. Niida, K. Shiroko, “A thermodynamic approach to heat integration in distillation systems”, AIChE Journal , vol. 25 , pp. 423–429, 1979.

[5] T.F. Yee, and I.E. Grossmann. "Simultaneous optimization models for heat integration—II. Heat exchanger network synthesis", Computers and Chemical Engineering. Vol. 14(10), pp. 1165-1184, 1990.

[6] V. Briones, and A.C. Kokossis, “Hypertargets: a conceptual programming approach for the optimisation of industrial heat exchanger networks–I. Grassroots design and network complexity”, Chemical Engineering Science, vol. 54, pp. 519-539, 1999.

[7] B. Linnhoff, "Pinch technology for the synthesis of optimal heat and power systems", ASME J. Energy Resources Tech., September, vol. 111(3), pp. 137-147, 1989

[8] B. Linnhoff, “Thermodynamic analysis in the design of process networks”, PhD thesis, University of Leeds, UK, 1979.

[9] B. Linnhoff, D.R. Mason, I. Wardle, “Understanding heat exchanger networks”, Computers and Chemical Engineering, vol. 3, pp. 295–302, 1979.

[10] B. Linnhoff and S. Ahmad, "Cost optimum heat exchanger networks - I. Minimum energy and capital using simple models for capital cost", Comp. and Chem. Eng.,. vol. 14(7), pp. 729-750, 1990.

[11] B. Linnhoff and E. Hindmarsh, “The pinch design method for heat exchanger networks”, Chemical Engineering Science , vol. 38 , pp. 745–763, 1983.

[12] J.J.J. Chen, “Comments on improvements on a replacement for the logarithmic mean”, Chemical Engineering Science, vol. 42(10), pp. 2488-2489, 1987.

[13] K.C. Furman and N.V. Sahinidis, “Computational complexity of heat exchanger network synthesis”, Computers and Chemical Engineering, vol. 25(9-10), pp. 1371-1390, 2001.

[14] S. Ahmad, “Heat exchanger networks: cost trade-offs in energy and capital”, Ph.D. thesis, University of Manchester, Institute of Science and Technology, U.K. 1985.

[15] M.A.S.S. Ravagnani, A.P. Silva, P.A. Arroyo, A.A. Constantino, “Heat exchanger network synthesis and optimisation using genetic algorithm”, Applied Thermal Engineering, vol. 25, pp. 1003–1017,2005.

[16] K.M. Yerramsetty and C.V.S. Murty, “Synthesis of cost-optimal heat exchanger networks using differential evolution”, Computers and Chemical Engineering, vol. 32, pp. 1861–1876, 2008.

[17] R.M. Khorasany and M. Fesanghary, “A novel approach for synthesis of cost-optimal heat exchanger networks”, Computers and Chemical Engineering, vol. 33, pp. 1363–1370, 2009.

[18] T. Laukkanen and C.J. Fogelholm, “A bilevel optimization method for simultaneous synthesis of medium-scale heat exchanger networks based on grouping of process streams”, Computers and Chemical Engineering, vol. 35, pp. 2389– 2400, 2011.

[19] M. Gorji-Bandpy, H. Yahyazadeh-Jelodar, M. Khalili, “Optimization of heat exchanger network”, Applied Thermal Engineering, vol. 31, pp. 779-784, 2011.

[20] K.F. Huang, E.M. Al-mutairi, I.A. Karimi, “Heat exchanger network synthesis using a stagewise superstructure with non-isothermal mixing”, Chemical Engineering Science, vol. 73, pp. 30-43, 2012.

[21] Q. He, and G. Cui, “A principle of stream arrangement based on uniformity factor for heat exchanger networks synthesis”, Applied Thermal Engineering, vol. 61, pp. 93-100, 2013.

[22] Zhaoyi, H., Liang, Z., Hongchao, Y. and Jianxiong, Y. (2013). Simultaneous synthesis of structural-constrained heat exchanger networks with and without stream splits. The Canadian Journal of Chemical Engineering 91, 830-842.

[23] H. Wu, F. Yan, W. Li, J. Zhang, “Simultaneous heat exchanger network synthesis involving nonisothermal mixing streams with temperature-dependent heat capacity”, Industrial and Engineering Chemistry Research, vol. 54, pp. 8979-8987, 2015.

[24] W.R. Paterson, “A replacement for the logarithmic mean”, Chemical Engineering Science, vol. 39(11), pp. 1635-1636, 1984.

Elaboración de madera sintética a partir del reciclaje de envases asépticos multicapa

Adriana Yamileth Almaraz Jimenez
adriana.almaraz@hotmail.com
Sandra Soledad Morales García
ssmoralesg@outlook.com
Centro Mexicano para la Producción más Limpia - Instituto Politécnico Nacional
Ciudad de México, México

***Resumen*:**

Los envases asépticos multicapa (EAM) o briks (comúnmente llamados tetrapak, por el nombre de la empresa que los produce), son ampliamente utilizados en la conservación de alimentos, los cuales pueden mantenerse en perfectas condiciones por largos periodos de tiempo sin necesidad de refrigeración; esto principalmente por la capa de aluminio que impide el paso de luz y oxígeno al interior. Este tipo de envases posterior a su uso, se convierte en un Residuo Sólido Urbano (RSU), el cual es generado en grandes cantidades; en la Ciudad de México se estima que se producen 400 ton por día de este residuo, y al año 146,000 ton ocasionando graves problemas de contaminación ambiental. Por lo que es importante desarrollar estrategias para su valorización, lográndolo mediante un proceso productivo en donde el residuo sea reaprovechado como materia prima, disminuyendo su volumen, que en su mayoría tiene como destino final los rellenos sanitarios, tiraderos a cielo abierto aguas superficiales y/o las calles. En este trabajo se desarrolló un proceso de reciclaje de tipo físico en el cual el EAM fue la materia prima principal, junto con un aglomerante (aserrín) para obtener un material que se pretende sea usado de manera similar al MDF (Medium Density Fibreboard) para construcción de muebles. El proceso involucró las siguientes etapas: lavado, molido, mezclado, moldeo, compresión y secado. El material obtenido se mezcló con distintas composiciones de aserrín y cuatro adhesivos diferentes (engrudo, pegamento, pegamento – poliéster y resina); con cada composición se conformaron probetas para ser sometidas a pruebas Mecánicas (Resistencia a la Tensión y Módulo de Elasticidad), Física (Relación masa volumen) e Intemperismo Acelerado a fin de observar las características y degradación del material en condiciones extremas. Los resultados de las pruebas mostraron que las diferentes composiciones del material obtenido resistieron condiciones extremas de presión, temperatura y humedad; además de ser más ligero que la madera comercial. Se observó que la composición 20% Aserrín, 80% Tetrabrik, Pegamento - Poliéster presentó características mecánicas similares al MDF, además de ser más ligero, convirtiéndose en un material técnicamente competitivo, ya que también es más durable.

Keywords: Reciclaje, Tetrabrik, envase, Tetrapak.

I. INTRODUCCIÓN

El manejo de residuos sólidos en la Ciudad de México se ha convertido en un problema grave, pues con el paso del tiempo la generación per cápita de los mismos ha aumentado, dificultando su disposición, por lo que uno de los desafíos es llevar a cabo un reciclaje y/o reúso efectivos de dichos residuos, los cuales en su mayoría están compuestos por diferentes materiales tales como papel y cartón, materia orgánica, plásticos, vidrio, aluminio, entre otros [1].

El consumo de alimentos envasados ha incrementado, dando como consecuencia una mayor generación de residuos sólidos. por lo cual se pretende dar una alternativa para reciclar los envases asépticos multicapa producidos por la empresa transnacional Tetra Pak, usados para el almacenamiento y conservación de alimentos, ocupando un lugar importante dentro de los Residuos Sólidos de la Ciudad de México.

Actualmente en México no hay un reciclaje tan grande de los envases multicapa como lo es con los envases de PET, pues de acuerdo a datos de la Agencia de Gestión Urbana se recicla el 80% de PET, contrario al bajo porcentaje de envases multicapa con aproximadamente el 18%, esto puesto que no se han desarrollado innovaciones que promuevan dicho tratamiento viéndolo con beneficios económicos [2]. Los envases multicapa están compuestos de tres materiales: cartón (75%w), polietileno de baja densidad (20%w) y aluminio (5%), organizados en seis capas [3]. La valorización de este tipo de residuos puede llevarse a cabo mediante el reciclaje, creando artículos que sean nuevamente útiles a la sociedad. En los últimos años, a nivel internacional, se han desarrollado diferentes métodos para la disposición de este tipo de residuos, algunos amigables con el medio ambiente y otros no tanto. Dentro de los más relevantes se encuentran el hidropulpeo [4] y la pirolisis [5], el primero para recuperar la celulosa y el segundo para obtener energía. Otros tales como el uso de cloroformo, ácidos o el plasma son difícilmente escalables pues resulta muy caro darle ese tipo de tratamiento o simplemente terminan contaminando más en vez de ayudar a remediar el problema.

El objetivo de este trabajo es desarrollar un método de reciclaje usando íntegramente todo el envase a través de un proceso físico, que no requiera de etapas complicadas, ni un consumo de recursos excesivo, contribuyendo en la disminución de residuos sólidos urbanos que se van a rellenos sanitarios, rellenos a cielo abierto y en el peor de los casos, los que se quedan en las calles, a fin de elaborar una "madera sintética" que tenga características físicas, mecánicas y durabilidad similares al MDF, y por lo tanto puede ser usado con el mismo fin que es la construcción de muebles.

II. RESIDUOS SOLIDOS URBANOS EN MÉXICO

A. Generacion de Residuos Sólidos Urbanos

La Ciudad de México genera alrededor de 13 000 toneladas de Residuos Sólidos Urbanos al día [1], producidos por 8,918,653 habitantes, lo cual indica una generación equivalente de 1.46 kg por persona [2].

B. Manejo de Residuos Solidos Urbanos

El manejo sustentable e integral de los Residuos Sólidos combina la producción de residuos, métodos de recolección y su procesamiento, lo cual trae consigo beneficios ambientales, económicos y sociales.

A continuación, se esquematizan los tratamientos, usos y/o disposición que se le da a los residuos en general, incluyendo: Tratamiento biológico, Tratamiento térmico, Reúso y reciclaje y Disposición final (Fig. 1).

Fig. 1 Manejo de Residuos Solidos Urbanos

C. Reciclaje y sus beneficios

De acuerdo con la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos en su artículo V, Fracción XXVI se define Reciclado como la "Transformación de los residuos a través de distintos procesos que permiten restituir su valor económico, evitando a su disposición final, siempre y cuando esta restitución favorezca un ahorro de energía y materias primas sin perjuicio para la salud, los ecosistemas o sus elementos" [7]. Este, debe ser considerado como parte de una estrategia integral para el manejo de los residuos sólidos siempre que ofrezca beneficios ambientales, económicos y sociales. Entre sus beneficios se encuentran los siguientes:

- Reducción del volumen de residuos
- Preservación de los recursos naturales, pues la materia prima se está obteniendo de los desechos y no de la naturaleza.
- Reducción de costos de manejo de residuos, pues al ser menor el volumen, se necesitarían menos camiones y combustible para transportarlos.
- Menor costo en productos donde se utilice el material obtenido del reciclaje como materia prima.

D. Envases asepticos multicapa de Tetra Pak

Los envases asépticos multicapa (también llamados briks o envases laminados) de la empresa Tetra Pak son utilizados para conservar alimentos, manteniendo su valor nutritivo, sabor, consistencia, etc. Están compuestos por 75% cartón, 20% polietileno de baja densidad y 5% aluminio, organizado en seis capas (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) cuyas características se describen a continuación:

1° capa: Polietileno que impermeabiliza el envase y protege los alimentos de la humedad atmosférica externa.
2°capa: Cartón que da forma, rigidez y estabilidad al envase. En esta capa se imprime el diseño y la información del producto envasado.
3° capa: Polietileno que permite la adhesión entre el cartón y la capa de aluminio.
4° capa: Aluminio que protege al producto de la luz y oxígeno, es la capa más importante del envase, pues gracias a este material los alimentos se conservan por largos periodos de tiempo sin la necesidad de refrigeración.
5° capa: Polietileno que permite la adhesión del aluminio.
6° capa: Polietileno que evita el contacto del producto con otras capas del envase [3].

III. METODOLOGÍA

La metodología para llevar a cabo el reciclaje de los envases asépticos multicapa en este trabajo consiste de las etapas siguientes:

- Acopio de materia prima
- Lavado
- Trituración
- Hidropulpeo
- Adición de aserrín y adhesivo
- Moldeo y compresión de bloques
- Secado de bloques
- Corte de probetas de madera sintética y de MDF
- Realización de pruebas mecánica (resistencia a la tensión), física (relación masa – volumen), térmica (Análisis Termogravimétrico) e Intemperismo Acelerado (IA)

A. Acopio de materia prima

Los residuos de envases asépticos multicapa (EAM) se obtuvieron a través del acopio con personas quienes habitan alrededor de la Alcaldía Gustavo A. Madero en la Ciudad de México y en Ciudad Nezahualcóyotl, Estado de México. Algunos de los envases recolectados pueden verse en la Fig. 2

Fig. 2 Envases tetrabrik recolectados

B. Lavado

Dado el uso alimenticio que tienen los EAM, es común encontrar en ellos residuos de bebidas en estado de descomposición, por lo que es necesario realizar un buen lavado para eliminar cualquier agente que cause interferencias en etapas posteriores, o en el material final. Para éste se necesitó agua corriente, cloro y jabón líquido comerciales.

C. Corte de EAM

Una vez que el envase estaba se cortó en cuadros de 5x5cm aproximadamente, para fines experimentales esta etapa se realizó con tijeras, con el objetivo de no forzar o llegar hasta a quemar el motor de la licuadora en el hidropulpeo y para que este se hiciera en un tiempo más corto.

D. Hidropulpeo

El hidropulpeo consistió en triturar el envase en su totalidad, moliéndolo en una licuadora (Marca T- Fal) con agua corriente (100 gr de EAM con 1 litro de agua) por 20 minutos. para que la pulpa obtenida se integre mejor con el aserrín al momento elaborar la mezcla y sea fácilmente manejable para moldear los bloques.

El agua utilizada en esta etapa se reutilizó dos veces sin necesidad de someterla a un tratamiento de limpieza.

E. Adición de aserrín y adhesivo

El aserrín de pino utilizado se pasó por una malla de 1 mm para separar las partículas grandes y utilizar solo las de tamaño igual o menor al de la malla para que al combinar con la pulpa de los EAM y los adhesivos se obtuviera una mezcla lo más homogénea posible. El aserrín usado para la mezcla se presenta en la Fig. 3.

Fig. 3 Aserrín de pino utilizado para la mezcla

Se trabajó con cuatro adhesivos diferentes:

- Engrudo (Eng)
- Pegamento (Peg)
- Pegamento – Poliéster (Peg – Pol)
- Resina (Res)

Cada adhesivo se mezcló por separado con la pulpa de EAM y aserrín (A) en las composiciones siguientes:

- 10% A, 90% EAM y Engrudo
- 20% A, 80% EAM y Engrudo
- 10% A, 90% EAM y Pegamento
- 20% A, 80% EAM y Pegamento
- 10% A, 90% EAM y Pegamento – Poliéster
- 20% A, 80% EAM y Pegamento – Poliéster
- 10% A, 90% EAM y Resina
- 20% A, 80% EAM y Resina

F. Moldeo y Compresión

Las mezclas se colocaron en moldes de 24x15cm y se comprimieron en una prensa hidráulica con una presión de 3 toneladas métricas, como se muestra en la Fig. 4, a fin de obtener una “madera sintética”.

Fig. 4 Compresión de mezclas

G. Secado de bloques

Los bloques compactos se colocaron en una estufa (Marca Memmert) a una temperatura de 100ºC por 6 horas para eliminar toda el agua que pudieran tener, como se observa en la Fig, 5.

Fig, 5 Secado de bloques

H. Corte de probetas de madera sintética y de MDF

A partir de los bloques secos (madera sintética) se cortaron dos tipos de probetas, las primeras fueron cubos de 3x3 (Fig. 6) cm para llevar a cabo la prueba de Intemperismo Acelerado; y las otras se cortaron bajo los lineamientos de medidas y forma que especifica la Norma ASTM D638 (Fig. 7) para caracterizar el material bajo la prueba mecánica de Resistencia a la Tensión. Además, se cortaron probetas de MDF para las mismas pruebas.

Fig. 6. Probetas elaboradas para prueba de Intemperismo Acelerado

Fig. 7 Probetas elaboradas para la prueba de tracción

I. Realización de pruebas mecánica (resistencia a la tensión), física (relación masa – volumen), térmica (Análisis Termogravimétrico) e Intemperismo Acelerado

Las pruebas se hicieron a las probetas de madera sintética y a las de MDF a fin de observar y comparar el comportamiento entre ellas.

La prueba de Resistencia a la Tensión, (también llamada tracción) se llevó a cabo en un equipo Instron a una velocidad de 5mm por minuto, colocando las muestras en las mordazas y estirándolas mediante el sometimiento a una carga externa hasta fracturar las probetas.

La prueba de Intemperismo Acelardo se realizó en un sistema cerrado; las probetas se colocaron en un reactor con 20mL de agua a una presión de 1 atm, por 1000 horas.

Para medir la relación Masa – Volumen, se midieron las dimensiones de los bloques y estos se pesaron, posteriormente se calculó la relación dividiendo el peso sobre el volumen.

IV. RESULTADOS

Durante la compresión de las mezclas, las dos que contenían resina no pudieron ser moldeadas dado que esta no funciono como adhesivo ya que al momento de desmoldar los bloques estos se rompieron completamente, por lo que las probetas para la prueba IA se elaboraron manualmente sin comprimirlas. Por otro lado, los bloques de engrudo se rompieron al momento de cortar las probetas para la prueba mecánica, pero di se pudieron cortar las utilizadas para IA.

A. Intemperismo Acelerado

Trascurridas las 1000 horas de exposición de las probetas dentro del reactor con las condiciones antes mencionadas, la diferencia de peso entre probetas de EAM y la de MDF fue muy grande. Todas adquirieron peso: las probetas hechas con engrudo y pegamento ganaron más del 20% de peso, gracias a la absorción de agua (humedad), dado que la base de estos adhesivos es precisamente ella; las de pegamento con un recubrimiento de poliéster adquieren menos del 20% ya que tenían una protección polimérica que impedía en cierta medida la absorción de agua; las de resina fueron las que menos ganaron peso con menos del 5%, pero todas continuaron con la misma apariencia física. En cambio, el MDF se hincho, adquiriendo un volumen tres veces mayor al original y duplicando prácticamente su peso (ganó 98% de su peso original) debido a la humedad adquirida. Dichos resultados se muestran en la Fig. 8.

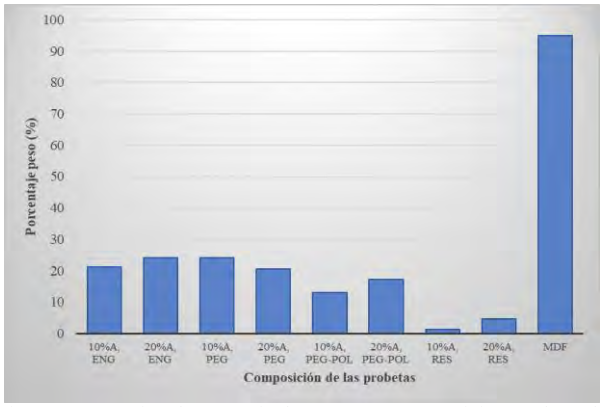


Fig. 8 Comparación de ganancia de peso entre composiciones a base de tetrabrik reciclado y MDF

B. Relacion Masa – Volumen

De acuerdo con datos proporcionados por Masisa [10] la relación masa – volumen del MDF va de los 600 a los 800 kg/m^3, por lo que todas las composiciones elaboradas a base de EAM, aserrín y los cuatro adhesivos, poseen una relación menor a la del MDF, ya que la composición que muestra una relación masa volumen mayor es la de 20%A, 80% EAM, y Pegamento – Poliéster con 460 kg/m3, demostrando que la madera sintética producida es un material más ligero en comparación con la madera comercial MDF (Fig. 9).

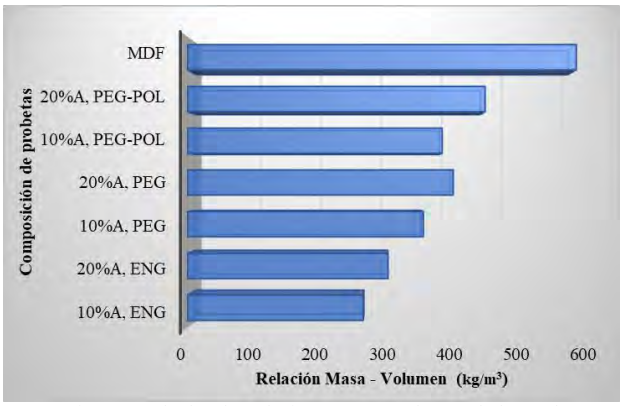


Fig. 9 Resultados de Relación Masa – Volumen de las probetas

C. Resistencia a la Tensión (Tracción)

La prueba se realizó a las probetas hechas con Pegamento y con Pegamento – Poliéster ya que los otros adhesivos no funcionaron, como se mencionó anteriormente.
La carga máxima soportada por el MDF antes de la fractura fue de 67 kgf. Tres de las mezclas analizadas no soportaron más de 50kfg, pero la composición de 20% A, 80% EAM, Pegamento – Poliéster soportó una carga de 80kgf, superando al MDF, como se observa en la Fig. 10.

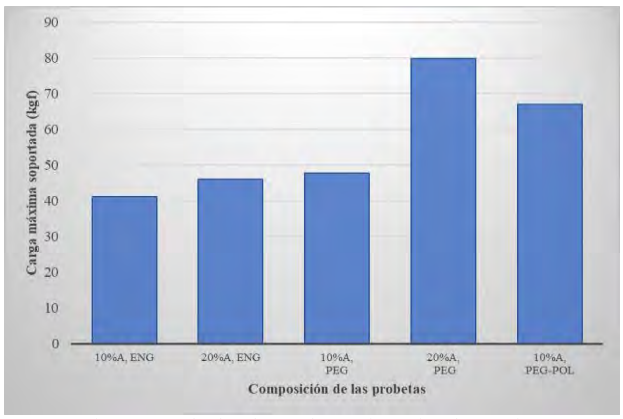


Fig. 10 Resultados de prueba Resistencia a la Tensión

D. Análisis Termogravimétrico

De acuerdo con los resultados de Resistencia a la Tensión, el adhesivo que funciona mejor es el pegamento, por lo cual se realizó un Análisis Termogravimétrico a la composición 20% Aserrín, 80% EAM y Pegamento con el fin de observar su comportamiento térmico (Fig. 8).

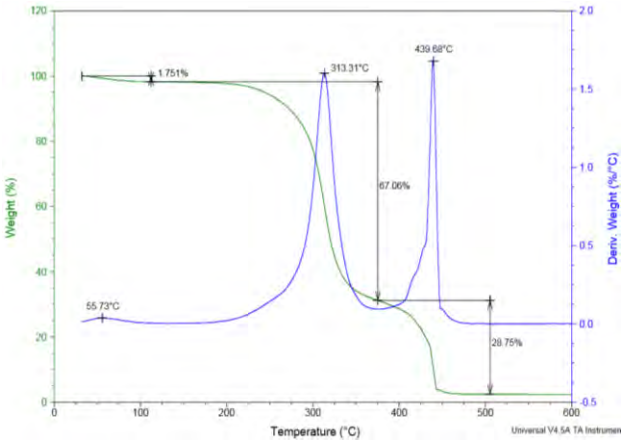


Fig. 11 Termograma de probeta cuya composicion es 20%Aserrín, 80% Tetrabrik y pegamento

En la Fig. 11 se pueden distinguir dos pérdidas de peso considerables, la primera pendiente de la curva "Peso" se debe a la fusión de la celulosa [8], perdiendo un 67% del peso total a los 313ºC dado que el cartón y el aserrín son los componentes más abundantes en la probeta. La segunda pérdida se debe a la descomposición total del polietileno a los 439ºC (Karami et al, 2017), quedando solo las cenizas del material. La curva de la derivada del peso respecto a la temperatura llega hasta cero porque en la muestra no se tomó aluminio, de haberlo considerado en el análisis todavía quedaría un peso mayor a cero porque el aluminio se funde por encima de los 600ªC.

También se realizó un análisis termogravimétrico al MDF para comparar el comportamiento de la composición anterior con éste. Dicho termograma se presenta en la Fig 12, donde se observa que la celulosa presente en el aserrín se descompone a los 314ºC perdiendo un 61% de su peso, dado que el MDF solo está compuesto por aserrín y resina, el segundo pico a los 461ºC se debe a la descomposición de la misma.

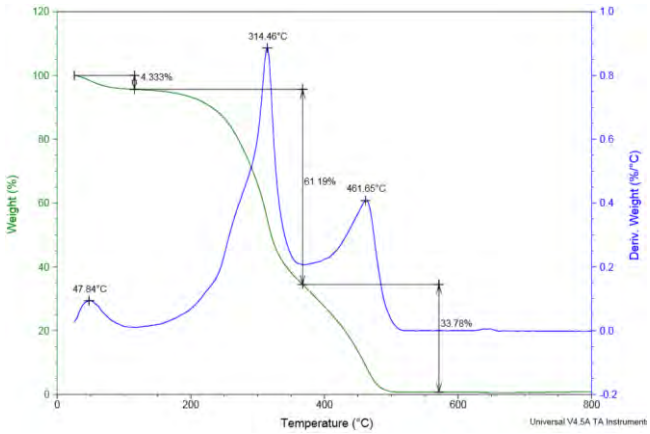


Fig. 12 Termograma de probeta de MDF

V. CONCLUSIONES

Con la propuesta de trabajo se contribuye a disminuir la cantidad de residuos que se van a rellenos sanitarios o que en el peor de los casos se queda en las calles, ya que se están valorizando los envases multicapa post consumo, dándole un segundo uso no para uso alimenticio sino para construcción de muebles. Se reducen los costos de manejo de residuos pues el volumen sería más bajo, necesitando de menos camiones y por lo tanto combustible para transportarlos.

Los residuos de envases asépticos multicapa son 100% reciclables, dado que se pueden utilizar íntegramente sin necesidad de separar alguna(s) de sus capas.

El proceso desarrollado en este trabajo para la elaboración de madera sintética tiene la ventaja de utilizar un residuo como materia prima, además durante las etapas, no se generan residuos y el agua utilizada en el hidropulpeo se puede reutilizar dos veces sin necesidad de someterla a un tratamiento, lo cual se ve beneficiado ambientalmente.

La mezcla con las mejores propiedades mecánicas es la compuesta por 20% Aserrín, 80% EAM y Pegamento – Poliéster, superando al MDF.

El engrudo y la resina utilizados no son buenos adhesivos ya que no soportan el corte o no mantienen compacto el material, respectivamente.

El MDF no resiste condiciones extremas de presión y temperatura en presencia de humedad dentro de un sistema cerrado, ya que adsorbe mucha agua, duplicando prácticamente su peso, lo cual provoca su hinchamiento, mientras que las probetas hechas a base de EAM reciclado no se hinchan y no adquieren un peso superior al 20%, demostrando una la durabilidad que el MDF.

El MDF y la mezcla compuesta por aserrín y pegamento tienen un comportamiento térmico muy parecido, dado que el componente principal de ambos es la celulosa.

El material elaborado a base de EAM reciclado es más ligero que el MDF, lo cual no impide que las características mecánicas sean similares al MDF. De hecho, la composición 20% Aserrín y Pegamento – Poliéster lo supera en cuanto a carga máxima soportada antes de fracturarse.

Las imperfecciones en las probetas como mala compactación, grietas o cortes deformes provocan deficiencias en cuanto a resistencia mecánica, provocando su rompimiento.

REFERENCIAS

[1] SEMARNAT (2017). Obtenido de www.semarnat.gob.mx, el 29 de Octubre de 2017.

[2] Agencia de Gestión Urbana de la Ciudad de México. (2017). *Residuos Sólidos Urbanos en la CDMX*.

[3] Tetra Pak, Mexico. (2018). Obtenido de http://www.tetrapak.com.mx el 15 de enero 2018.

[4] Martínez, G., Barrera, C., Cuevas, E., Varela, V., Vigueras, E., Ávila, L. y Martínez, M. (2015). *Waste Cellulose from Tetra Pak packages as reinforcement of cemente concrete, 21.*

[5] Korkmaz, A., Yanik, J., Brebu, M. y Vasile, C. (2009). Pyrolysis of the tetra pak. *Waste Management, 29,* 2836 – 2841.

[6] Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (2017). Obtenido de https://www.gob.mx/inecc, el 5 de noviembre de 2017.

[7] DOF. Ley General de Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente. México. 1988. (Última reforma 4 junio 2012).

[8] Canché, G., Rodríguez, T., Herrera, P., Mendizabal, J. (1997). Preparation and Characterization of Henequen Cellulose Grafted with Methyl Methacrylate and Its Application in Composites. . *Journal of Applied Polymer Science*. 66, 339 – 346.

[9] Karami, S., Ahmadi, Z., Nazockdast, H., Rabolt, J., Noda, I., Chase, B. (2017). Thermally stable low-density polyethylene/polyhydroxybutyrate pairs: Synergy between organomodified nanoclay and LDPE-g-MAH. *Journal of Applied Polymer Science.*

[10] Masisa, principal productor de tableros en Latinoamérica (2015). Obtenido de https://www.masisa.com/ el 20 de junio de 2019

Metodología para un diagnóstico de generación de residuos sólidos urbanos en centros de trabajo

P. J. Escamilla-Ambrosio [a], R. Acosta-Bermejo [b], G. Gallegos-García [c]
Centro de Investigación en Computación.
Instituto Politécnico Nacional.
Ciudad de México. México
pescamilla@cic.ipn.mx [a],
racostab@ipn.mx [b], ggallegosg@ipn.mx [c]

M. Morales-Olea
Fundación Instituto Nacional
de Bellas Artes
Instituto Nacional de Bellas Artes
Ciudad de México. México
martin.morale@gmail.com

G. Aguilar-Torres
Sistema de Desarrollo Policial
Policía Federal
Ciudad de México. México
autg79y@yahoo.com.mx

***Resumen*— El Sistema de Manejo de Residuos Sólidos Urbanos (SMRSU) que predomina en la actualidad, está orientado a ejecutar un proceso qué en términos generales, se puede sintetizar en tres etapas: generación, recolección y disposición, el cual requiere un ajuste para asimilar retos relacionados con el crecimiento urbano y la producción de materiales con ciclos de degradación muy amplios. En este sentido, el Sistema de Gestión Integral de Residuos Sólidos Urbanos (SGIRSU), constituye una nueva propuesta que tiene como objetivo aprovechar la mayor parte de los residuos que se generan, minimizando la disposición final de los residuos no valorizables. Con base en lo anterior, y considerando la necesidad de realizar mayores esfuerzos para diseñar políticas que atiendan, de forma inmediata, los retos ambientales que a la fecha se tienen, en este trabajo se propone una metodología en la que, entrevistas, levantamiento de información en *situ* y análisis de información, forman parte para para efectuar un Diagnóstico de Generación de Residuos Sólidos Urbanos (RSU), de forma tal que se pueda implementar un SGIRSU que considere los retos del desarrollo sustentable y que permita mantener un programa de monitoreo de las emisiones que genera el manejo de los residuos en un Centro de Trabajo. De ahí, que esta propuesta toma como caso de estudio, el Centro de Investigación en Computación (CIC) del Instituto Politécnico Nacional. Los resultados obtenidos permitieron conocer la situación actual de la gestión de los Residuos Sólidos Urbanos (RSU), ante lo que se emite una serie de recomendaciones encaminadas hacia la implementación de un Programa de Gestión Integral de RSU.**

Keywords—Manejo de Residuos Sólidos Urbanos, Reciclaje, Recolección, Residuos Sólidos Urbanos.

I. |INTRODUCCIÓN

El crecimiento de la población urbana presenta un gran desafío, ya que las fuentes de abastecimiento de recursos muestran claros signos de agotamiento, y los patrones de consumo actuales indican que aún no se ha asimilado la importancia de transitar a un modelo de desarrollo sustentable, que garantice el abastecimiento de recursos a las futuras generaciones. En las últimas décadas se ha observado un cambio considerable en la cantidad de residuos que se generan en México. Solo en el periodo que comprende de 2003 a 2011, el incremento en la generación de Residuos Sólidos Urbanos (RSU) fue de un 25% a nivel nacional. Esta situación responde a distintos factores, entre ellos: los procesos de urbanización, el desarrollo industrial, el cambio en los patrones de consumo, entre otros, [1]. Ahora bien, una de las consecuencias que tiene el incremento de los RSU es el aumento de la concentración de Gases de Efecto Invernadero (GEI) en la atmósfera. De acuerdo con datos de la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), se estima que el 3% de las emisiones totales que se generan en México, provienen de los procesos de tratamiento y descomposición de los RSU en los sitios de disposición final.

Aunado a lo anterior, también en México se generan diariamente 102,895 toneladas de RSU, lo que equivale a 0.85 kilogramos de residuos diarios per cápita, aproximadamente. Son pocas las áreas que cuentan con estadísticas actualizadas que permitan comprender la magnitud de la problemática relacionada con el manejo de los residuos. Esta situación requiere que se realicen mayores esfuerzos para diseñar políticas que atiendan de forma inmediata los retos ambientales que enfrentamos. Es necesario impulsar nuevas prácticas, que integren los componentes de responsabilidad social y ambiental, y generar indicadores que vinculen las emisiones de GEI con los procesos de consumo de bienes y servicios en los centros de trabajo. Por lo tanto, es fundamental contar con un correcto diagnóstico para estar en condiciones de adoptar un sistema de gestión integral de los residuos sólidos urbanos (SGIRSU) y así buscar articular las actividades cotidianas en las entidades de trabajo con los valores de responsabilidad ambiental y social que exige un manejo correcto de los residuos.

II. ANTECEDENTES

Los residuos son aquellos materiales o productos cuyo propietario o poseedor desecha y que se encuentran en estado sólido o semisólido, líquido o gaseoso y que se contienen en recipientes o depósitos; pueden ser susceptibles de ser valorizados o requieren sujetarse a tratamiento o disposición final conforme a lo dispuesto en la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR) [1]. De acuerdo con su origen y características, éstos se caracterizan en tres grandes grupos: Residuos Sólidos Urbanos (RSU), Residuos de Manejo Especial (RME) y Residuos Peligrosos (RP), los cuales se definen a continuación, con base en lo que establece la LGPGIR

Residuos Sólidos Urbanos (RSU): Los generados en las casas habitación, que resultan de la eliminación de los materiales que utilizan en sus actividades domésticas, de los

productos que consumen y de sus envases, embalajes o empaques; los residuos que provienen de cualquier otra actividad dentro de establecimientos o en la vía pública que genere residuos con características domiciliarias, y los resultantes de la limpieza de las vías y lugares públicos, siempre que no sean considerados por esta ley como residuos de otra índole.

Residuos de Manejo Especial (RME): Son aquellos generados en los procesos productivos, que no reúnen las características para ser considerados como peligrosos o como Residuos Sólidos Urbanos, o que son producidos por grandes generadores de Residuos Sólidos Urbanos.

Residuos Peligrosos (RP): Son aquellos que posean alguna de las características de corrosividad, reactividad, explosividad, toxicidad, inflamabilidad, o que contengan agentes infecciosos que les confieran peligrosidad, así como envases, recipientes, embalajes y suelos que hayan sido contaminados cuando se transfieran a otro sitio, de conformidad con lo que se establece en esta ley.

A. Generación de emisiones en México

En 2013, el Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero presentó los resultados sobre la aportación del sector residuos a la generación de emisiones GEI en México. El informe concluyó que aproximadamente 3% de las emisiones nacionales totales, que equivalen a 21.4 millones de toneladas de dióxido de carbono equivalente (CO_2e), se atribuyen a este sector [2].

Los procesos de tratamiento y descomposición de los residuos producen emisiones de distintos gases, entre estos: metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), óxido nitroso (N_2O), óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO) y distintos compuestos orgánicos volátiles [3].

En México, las emisiones de CH_4 ocupan el segundo lugar en el total de las emisiones de GEI con 19% [4]. El sector residuos es el tercer generador de este gas con aproximadamente 24% de las emisiones totales, ubicado después de los sectores petróleogas y agropecuario, con 27% y 47% respectivamente [5].

De acuerdo con [3], el CH_4 tiene un potencial de calentamiento global de 25. Esto quiere decir que la emisión de una tonelada de CH_4 a la atmósfera equivale a emitir 25 toneladas de CO_2, esta situación hace evidente la importancia que tiene para el sector residuos intensificar los esfuerzos para limitar las emisiones de GEI.

Distintos gobiernos han comenzado a impulsar acciones para capturar el CH_4 que se genera en los rellenos sanitarios y aprovecharlo como fuente de energía. En el caso de los centros de trabajo el primer paso consiste en identificar la huella de carbono asociada a los procesos de gestión de los residuos.

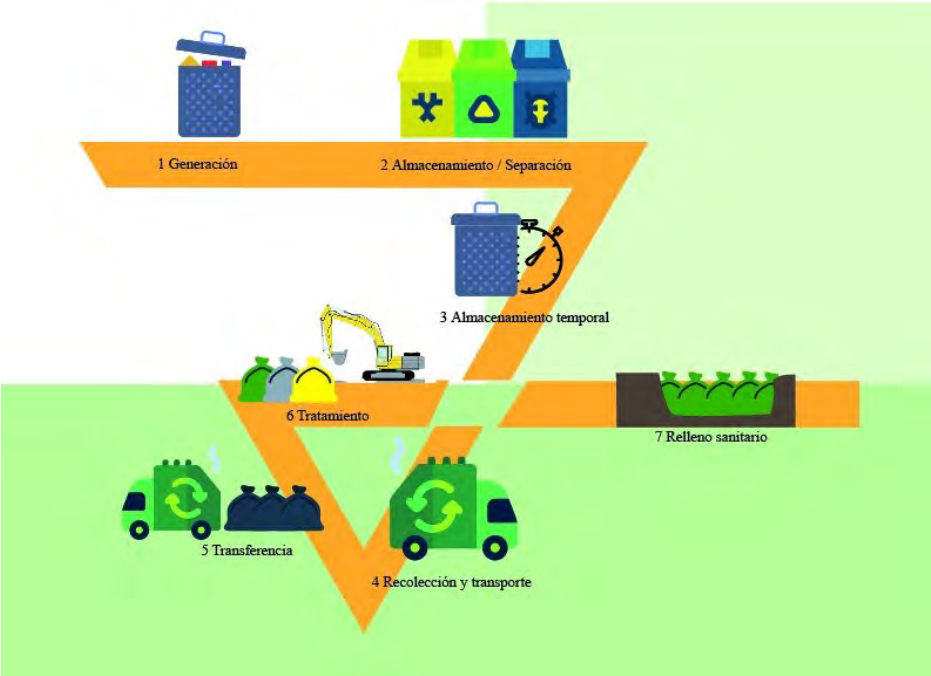


Fig. 1. Representación gráfica del proceso que lleva a cabo el Sistema de Manejo de Residuos Sólidos Urbanos.

B. Generación y composición de residuos en México

La generación total de RSU varía de forma importante en las diferentes regiones geográficas del país. Por ejemplo, en 2011 la región centro contribuyó con 51% de la generación total de residuos, seguida de la región frontera norte con 16%, y la Ciudad de México (CDMX) con 12%. De hecho, la CDMX genera 4.7 millones de toneladas anuales de RSU, esta cantidad se atribuye a la gran cantidad de población residente y a la población flotante que ingresa diariamente a la ciudad. Del total de residuos que se generan 47.7% son de origen domiciliario, 15.4% proviene de comercios y 13.6% del sector de servicios.

La generación per cápita de residuos varía en la CDMX entre los 0.85 y 2.42 kilogramos. Las alcaldías con mayor

generación por habitante son: Cuauhtémoc con 2.42 kg/hab/día, Miguel Hidalgo con 2.22 kg/hab/día y Venustiano Carranza con 1.97 kg/hab/día. Las que generan menos residuos de manera diaria son Milpa Alta y Álvaro Obregón, con 0.85 y 0.88 kg/hab/día, respectivamente.

Sin embargo, cabe destacar que la composición de los RSU en México ha cambiado de manera importante en las últimas décadas. En la década de los cincuenta, el porcentaje de residuos orgánicos en la basura oscilaba entre 65 y 70%, mientras que para 2011 esta cantidad se redujo a 52.4%. Esta situación se debe a múltiples factores, entre ellos las variaciones en los patrones de consumo de la población de acuerdo con su nivel socioeconómico. Por ejemplo, mientras que en los países con menores ingresos se producen menos residuos y en estos la fracción dominante son los orgánicos, en los países con mayores ingresos aumenta el porcentaje de productos y por lo tanto de desechos, predominando los inorgánicos que se generan a partir de productos manufacturados [6].

C. El sistema de manejo actual de RSU

El Sistema de Manejo de Residuos Sólidos Urbanos (SMRSU) que predomina en la actualidad es simple, es decir, está orientado a realizar un manejo que se puede sintetizar en tres etapas: generación, recolección y disposición.

A pesar de que se han realizado importantes esfuerzos por mejorar el proceso de manejo, es común que los residuos se depositen en espacios abiertos como vías de comunicación, cañadas, barrancas o cauces de arroyos.

El manejo actual requiere que se realicen mayores esfuerzos para asimilar los retos relacionados con el crecimiento urbano y considerar la producción de materiales con ciclos de degradación muy amplios.

La Figura 1 presenta las etapas involucradas en el SMRSU de acuerdo con el trabajo realizado por Sandoval [7], las cuales se explican brevemente a continuación.

1. *Generación.* Es la acción de producir residuos a través del desarrollo de procesos productivos o de consumo.
2. *Almacenamiento in situ.* Consiste en colocar los RSU en contenedores en el sitio de generación, éstos cuentan con módulos de separación donde los residuos permanecen por un periodo corto.
3. *Almacenamiento temporal.* Consiste en la retención temporal de los RSU entre la fuente de generación (almacenamiento in situ) y la recolección, con el fin de minimizar los riesgos a la salud o al ambiente hasta que sean utilizados o se entreguen al sistema de recolección.
4. *Recolección y transporte.* De acuerdo con la Ley General de Residuos Sólidos del Distrito Federal, la recolección es la acción de recorrer las áreas donde están ubicadas las fuentes de generación, recolectar los RSU generados y trasladarlos a las instalaciones de las diferentes delegaciones para su transferencia.
5. *Transferencia.* Esta etapa tiene como propósito reducir el número de viajes para llevar los residuos sólidos al lugar de tratamiento o disposición final que, comúnmente, se localiza fuera de la ciudad. Esta fase se emplea cuando las distancias entre el punto de generación y el sitio de disposición final o tratamiento supera los 15 km. De acuerdo con el Instituto Nacional de Ecología (INE), una estación de transferencia es el conjunto de equipos e instalaciones en donde se hace el transbordo de basura de un vehículo recolector a otro con mayor capacidad de carga, el cual transportará dichos residuos hasta su tratamiento o disposición final.

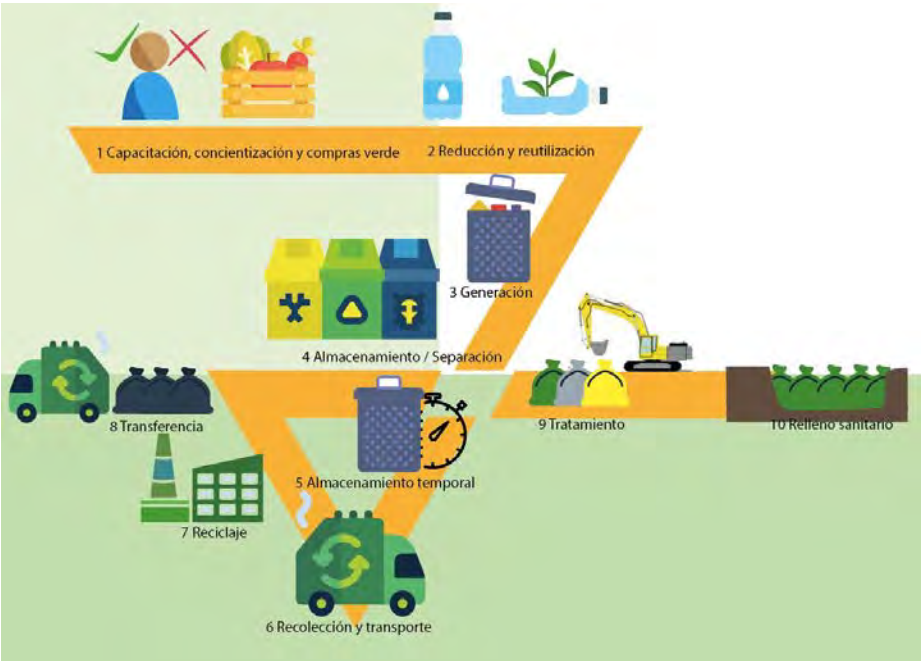


Fig. 2. Representación gráfica del Sistema de Gestión Integral de los Residuos Sólidos Urbanos.

6. *Tratamiento.* Puede ser un procedimiento biológico, térmico, mecánico o químico, mediante el cual se cambian las características de los residuos y se reduce su volumen o peligrosidad. El tratamiento busca aprovechar los RSU como fuente de energía o materia prima para otros procesos antes de ser dispuestos de forma definitiva.
7. *Disposición final.* Es la última fase del sistema y es la acción de depositar o confinar permanentemente los RSU en sitios o instalaciones cuyas características prevean afectaciones a la salud de la población y a los ecosistemas y sus elementos. En esta etapa los residuos se depositan en rellenos sanitarios, que son instalaciones empleadas para la evacuación de residuos sólidos en el suelo o dentro del manto de la tierra sin crear incomodidades o peligros para la seguridad o la salud pública, tales como la reproducción de plagas nocivas y la contaminación de aguas subterráneas.

D. El sistema de gestión integral de los RSU

El sistema de gestión integral de los RSU o SGIRSU constituye una nueva propuesta para el manejo de los residuos y tiene como objetivo aprovechar la mayor parte de éstos y minimizar la disposición final de los no valorizables. Con el concepto de gestión integral se busca implementar un conjunto de estrategias que respondan a las necesidades y a los principios básicos del desarrollo sustentable, haciendo énfasis en el cumplimiento de la normatividad vigente, y poner en funcionamiento acciones de monitoreo permanente para definir ciclos de mejora continua.

La gestión integral debe atender los componentes ambientales, sociales, económicos e institucionales del desarrollo sustentable. En consecuencia, deberá facilitar la asimilación de nuevos conceptos que permitan articular el ciclo de vida de los productos con procesos como el cambio climático, y al mismo tiempo la gestión integral debe asegurarse de reducir el impacto en el ambiente protegiendo la integridad de los recursos naturales. Así mismo, debe mantener procesos económicos basados en el reúso o reciclaje, además tiene que cumplir con la normatividad vigente y mantenerse en un proceso de innovación.

En este sentido, cabe mencionar que, en Julio de 2017, el gobierno de la CDMX emitió una nueva Norma Ambiental de Separación de Residuos [8], con la cual busca reducir la cantidad de basura que llega a los rellenos sanitarios y aumentar el reciclaje de los residuos sólidos, por lo que el SGIRSU que se implemente en las entidades, deberá atender las nuevas disposiciones que establece esta nueva norma. El SGIRSU agrega nuevas etapas al SMRSU, las cuales se muestran en la Figura 2 y describen a continuación.

1. *Capacitación, concientización y compras responsables:* Consiste en implementar pláticas y talleres para que los usuarios conozcan los impactos que causan los diferentes residuos que se generan en la entidades, los costos y beneficios del consumo de ciertos productos, y el análisis de los impactos al ambiente y la salud de determinados productos y las opciones de sustitución por productos más amigables con el ambiente.
2. *Reducción y reutilización.* La reducción implica minimizar la cantidad de residuos que ingresan a las entidades. La reutilización es el empleo de un material o residuo previamente usado, sin que medie un proceso de transformación.
3. *Generación.* Consiste en la acción de producir residuos a través del desarrollo de procesos productivos o de consumo, con la diferencia de que ahora los usuarios están informados sobre los impactos económicos, ambientales y sociales de los residuos que generan.
4. *Almacenamiento in situ / separación.* Consiste en colocar los RSU en contenedores diferenciados, de acuerdo con las especificaciones que se presentan en estudios de generación y composición de RSU, en el sitio de generación, éstos cuentan con módulos de separación donde los residuos permanecen por un corto periodo.
5. *Almacenamiento temporal.* Consiste en la retención temporal de los RSU entre la fuente de generación (almacenamiento in situ) y la recolección, en contenedores que facilitan el reciclaje o la entrega diferenciada al sistema de recolección.
7. *Reciclaje.* Transformación de los residuos a través de distintos procesos que permiten restituir su valor económico, evitando así su disposición final, siempre y cuando esta restitución favorezca un ahorro de energía y materias primas sin perjuicio para la salud, los ecosistemas o sus elementos.

Cabe resaltar que para el SGIRSU las etapas 6 (Recolección y transporte), 8 (Transferencia), 9 (Tratamiento) y 10 (Disposición final), permanecen sin modificación. Es decir, se retoman del SMRSU.

III. Metodología Propuesta

Para la elaboración de un Diagnóstico de Generación de RSU, se propone realizar las siguientes actividades.

1. *Entrevista:* Esta etapa consiste en aplicar una entrevista al administrador del Centro de Trabajo, con el objetivo de extraer la información necesaria para conocer la gestión actual de los residuos sólidos urbanos (RSU).
2. *Levantamiento in situ:* La obtención de información in situ por parte de una brigada técnica es muy importante. En esta etapa es de gran ayuda la información correspondiente a la infraestructura con la que cuenta la entidad para la gestión de los RSU, así como realizar inspecciones a manera de auditoría para conocer las generalidades del manejo actual de los residuos. Para evaluar esta información se recomienda el uso de aplicaciones tecnológicas que puedan evaluar el desempeño de diferentes variables a partir de una serie de criterios establecidos.

3. *Análisis de la información:* A partir de la información obtenida, se analizará la gestión actual que se le da a los RSU, llegando a una serie de consideraciones finales y recomendaciones en aras de contar con una gestión sostenible.

Con las actividades antes mencionadas se busca, entre otras cosas:

- Identificar las etapas de generación, almacenamiento temporal y disposición final de los RSU.
- Identificar el equipamiento con el que cuenta la entidad para la gestión de los RSU.
- Conocer los actores involucrados y el rol que desempeñan en la gestión de los RSU.
- Identificar los requerimientos para realizar los estudios de composición de RSU.

A. Caso de Estudio en el Centro de Trabajo

La evaluación de la metodología propuesta, se llevó a cabo en el Centro de trabajo llamado Centro de Investigación en Computación (CIC) perteneciente al Instituto Politécnico Nacional. Para ello, se realizó un Diagnóstico de Generación de RSU y se obtuvo lo siguiente:

- El CIC no cuenta con un Estudio de Generación y Composición de Residuos Sólidos Urbanos (RSU) propio del centro de investigación. Sin embargo, el Instituto Politécnico Nacional promueve la separación y el aprovechamiento de RSU y solicita que el manejo de los mismos persiga la misma finalidad.
- Los actores involucrados en la gestión de los residuos sólidos urbanos del CIC, pueden identificarse en dos principales grupos: internos y externos. Internos: corresponden a la comunidad de la institución, conformada por: la población de alumnos, la plantilla docente y administrativa, el personal de vigilancia, el personal de intendencia y finalmente el personal de jardinería. Externos: corresponde al personal encargado del camión recolector del Instituto Politécnico Nacional, que dispone de los residuos.
- El CIC cuenta con los servicios de una empresa privada, encargada de limpieza y por lo tanto, de la gestión de los residuos. Las personas que colaboran en dicha empresa son las responsables de recolectar los residuos de los contenedores en bolsas negras. Dentro de las instalaciones, los contenedores no cuentan con una clasificación visible, sin embargo, el personal separa los RSU generalmente en 3 bolsas: una para la basura orgánica, otra para la basura generada en los sanitarios y otra para los desechos generados en oficina como papel, cartón, etc. Los residuos son trasladados en bolsas de plástico negras a tres contenedores. Un contenedor se utiliza para basura orgánica, otro para inorgánica y otro para los desechos que se pueden reciclar. Finalmente, los residuos son entregados al camión recolector del IPN, que acude una vez a la semana sin un horario fijo.
- La entidad cuenta con una política de aprovechamiento de residuos implementada por el Instituto Politécnico Nacional. Aunque no se tiene un control de las cantidades que se entregan al camión recolector y los beneficios que se generan, ya que los recursos que se recuperan no se entregan directamente al CIC.

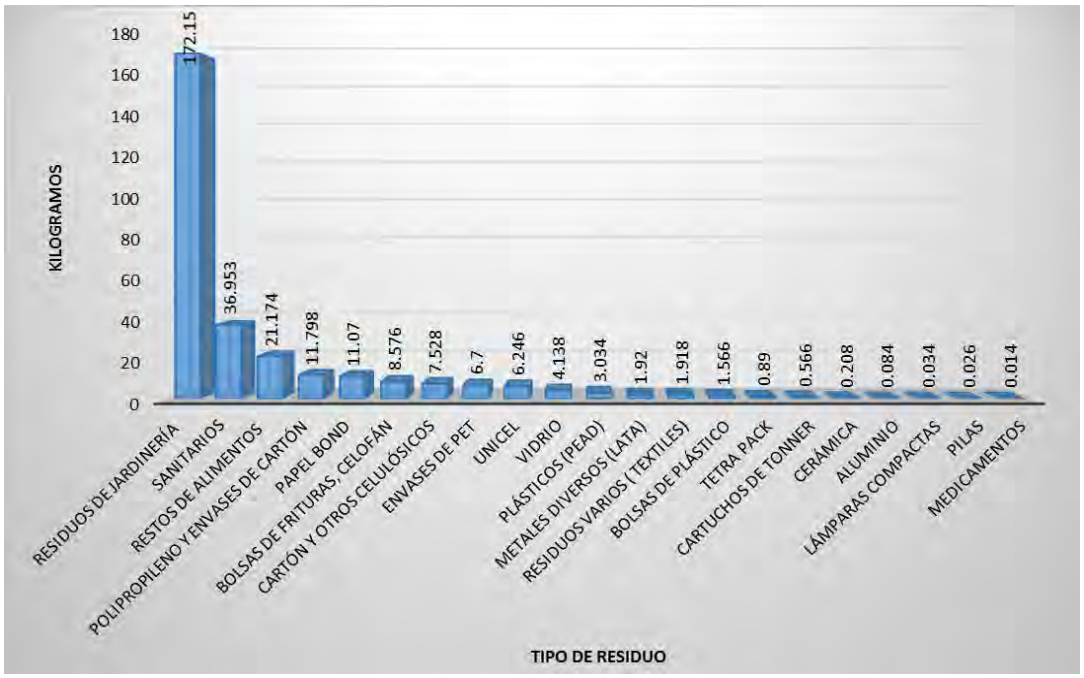


Fig. 3. Cuantificación de subproductos en el plantel.

- De acuerdo con las entrevistas realizadas al administrador de la entidad educativa, el servicio de recolección y limpieza por parte de la empresa privada, es bueno. Independiente a esto, el servicio brindado por el camión recolector del IPN, no es del todo satisfactorio, pues se ha notado que los encargados del mismo, no respetan la clasificación.

La figura 3 muestra los subproductos generados en el plantel, donde los residuos de jardinería son los de mayor producción con 172.15 Kg y por lo tanto con mayor presencia en el porcentaje con el 58%.

De lo anterior, se pudo observar que el CIC requiere actualizar el estudio de composición de RSU, con el objetivo de implementar un Programa de Gestión Integral de RSU, a través del cual se pueda disminuir el impacto ambiental desde la generación hasta la disposición final de los mismos. Esto, a través de la realización de los estudios de generación y composición de RSU. Para ello, se recomienda lo siguiente:

- Asignar un espacio de 4X4 m2 como mínimo, que debe contar con piso de concreto o similar, techado y excluyendo áreas verdes.
- Acumular los residuos diarios generados sin intervención alguna, es decir, sin tratar de separar los residuos, con el objetivo de contar con la muestra representativa diaria.
- Proporcionar a los especialistas la información necesaria que requieran durante el trabajo in situ y correspondiente a la gestión de los RSU.
- Brindar a los especialistas las facilidades para guardar su equipo de trabajo requerido para los estudios.

CONCLUSIONES

De acuerdo con datos de la SEMARNAT [4], en México sólo el 9.63% de los residuos generados es reciclado, de un total de 102,895.00 toneladas que se generan diariamente en el país.

Actualmente, en el país sigue predominando una gestión de RSU básica, cuyo proceso comprende tres etapas principales: generación, recolección y disposición, desaprovechando aquellos residuos susceptibles a reincorporarse al sistema productivo. Este tipo de manejo requiere de un ajuste para enfrentar los retos ambientales actuales y futuros.

Finalmente, como resultado del caso de estudio, se recomienda a la institución:

- Realizar estudios de caracterización para conocer la tipología de sus residuos y eficiencia actual de separación.
- Implementar una campaña de educación ambiental enfocada a la correcta separación de los RSU.
- Evitar el uso de artículos consumibles altamente contaminantes o de gran impacto ambiental como unicel, pet, desechables y bolsas de plástico principalmente.

RECONOCIMIENTOS

Se agradece el apoyo del Fondo Sectorial CONACYT-SENER Sustentabilidad Energética, bajo el proyecto con número de registro 264087, para la realización de esta investigación.

REFERENCIAS

[1] DOF, Diario Oficial de la Federación. 2003. Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos. México.

[2] INECC, Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. Inventario de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero. Actualización 2013.

[3] Riitta Pipatti et al., Eliminación de desechos sólidos, IPCC, Directrices del IPCC de 2006 para los inventarios nacionales de gases de efecto invernadero, pp. 3.1-3.44.

[4] SEMARNAT, Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. 2016. Informe de la Situación del Medio Ambiente en México. Compendio de Estadísticas Ambientales. Indicadores Clave de Desempeño Ambiental y de Crecimiento Verde. Edición 2015. Sección Cambio Climático. México: SEMARNAT.

[5] INECC, Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero. 2015.

[6] SEMARNAT, Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. 2012. "Residuos" en Informe de la Situación del Medio Ambiente en México, pp.317-361.

[7] Sandoval, E., Sistema de gestión integral de residuos sólidos urbanos (GIRSU), Metodología para la gestión integral de residuos sólidos urbanos en asentamientos irregulares de la ciudad de México, pp. 19-39. 2012.

[8] Norma Ambiental NADF-024-AMBT 2013 sobre Separación, Clasificación, Recolección Selectiva y Almacenamiento de los Residuos del Distrito Federal.

Modelado de la permeación de H_2 a través de una membrana de Pd-Ag

Mara X. Cordero-García, Alberto Hernandez-Aguirre, Roel Hernandez-Rodriguez *
Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
Ciudad de México, México
*iqrhr@hotmail.com

***Resumen*—En este trabajo se estudia la permeación de H_2 a través de una membrana metálica de Pd-Ag mediante un modelo en términos de ecuaciones de medio efectivo. Los resultados de permeación se evaluaron mediante una comparación con datos experimentales, los cuales fueron obtenidos a partir de una mezcla que representaba los efluentes de la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS por sus siglas en inglés) de H_2 y CO_2, encontrando la máxima permeación de H_2 en la membrana de P= 1.77x10-7 mol/mPa$^{0.5}$s y flux de H_2 de 0.00591 mol/m^{2}s a 300 °C. Nuestros resultados muestran que el modelo puede describir la permeación y así como el flux de H_2 a través de la membrana. Además, los resultados indican que la permeación de H_2 depende principalmente de la temperatura y de las diferencias de presiones en la membrana. Por otro lado, usando un modelo similar usando una configuración de tubos concéntricos, se estudia la transferencia de masa a través de una membrana de mayor escala.**

***Keywords*— : Hidrógeno, Permeación H_2, Membrana Pd-Ag, ecuaciones de medio efectivo.**

I. INTRODUCCIÓN

Debido al incremento de los niveles de contaminación atmosférica los cuales están relacionados con el calentamiento global, en los últimos años numerosas investigaciones se han enfocado en la búsqueda de nuevas fuentes de energía que reduzcan el uso de combustibles fósiles, siendo el H_2 una alternativa para ello debido a su alto contenido energético [1-3]. El H_2 puede obtenerse a partir de un sistema de reformado de vapor e hidrocarburos. Sin embargo, su purificación requiere de métodos de separación acoplados a los sistemas de reacción. Debido a la naturaleza altamente selectiva al H_2, las membranas de Pd y sus aleaciones son una alternativa efectiva de un solo paso, ya que se obtiene una corriente de H_2 puro [3]. La aleación más utilizada en membranas metálicas es la de Pd-Ag, ya que se ha mostrado experimentalmente, mejoras en la solubilidad, permeabilidad, mayor resistencia a contaminación y con menores costos de material [1-2]. No obstante, uno de los principales problemas para el diseño de este tipo de sistemas acoplados con membrana, recae en el entendimiento de los procesos físicos que toman lugar dentro de la permeación de H_2. Esto debido a que el transporte molecular de H_2 en las membranas de Pd se produce a través del mecanismo de solución / difusión, que sigue seis pasos de reacción [3-5]. Esta serie de reacciones asegura que la molécula de H_2 de la alimentación, que llega a la superficie de la membrana, permeé a través de ésta como hidrógeno atómico, hasta alcanzar el lado permeado como hidrógeno molecular [6]. Por lo anterior, el modelado de este tipo de sistemas puede ser una alternativa que permita obtener un mejor entendimiento de los procesos físicos involucrados.

La mayoría de los modelos propuestos consideran a la membrana de Pd de fibra hueca. Pan y col. (1983) propusieron un modelo en el que consideraban altos fluxes dentro de la membrana, para el proceso de separación de una mezcla de H_2 y CO_2. El modelo relaciona a la presión y el flujo inicial con la capacidad de permeación, obteniendo que en el caso de caídas de presiones se obtengan soluciones aproximadas a los experimentales. Por otro lado, uno de los modelos más completos de la permeación de H_2 a través de membranas, que consideran la transferencia de masa externa, la adsorción y la desorción, es el descrito por Ward y Dao (1999), en el cual se determina que el paso limítate para el proceso de permeación depende de la temperatura, la presión y el espesor de la membrana, obteniendo que la difusión es el paso limitante a altas temperaturas y presiones. En cambio, la desorción es el paso limitante para bajas temperaturas, y el proceso de adsorción solo tiene sentido en presencia de bajas presiones parciales de H_2, y contaminantes presentes. De los trabajos más actuales se encuentra el de Mansourpour y col. (2016), quienes simularon la separación de H_2 en una membrana de Pd de fibra hueca, de tal manera que el proceso de adsorción es el paso limitante. En ese caso se consideran tres regiones (la coraza, la membrana y el tubo) para el estudio de la transferencia de masa, calor y movimiento, obteniendo que la permeabilidad depende de la temperatura y de la presión.

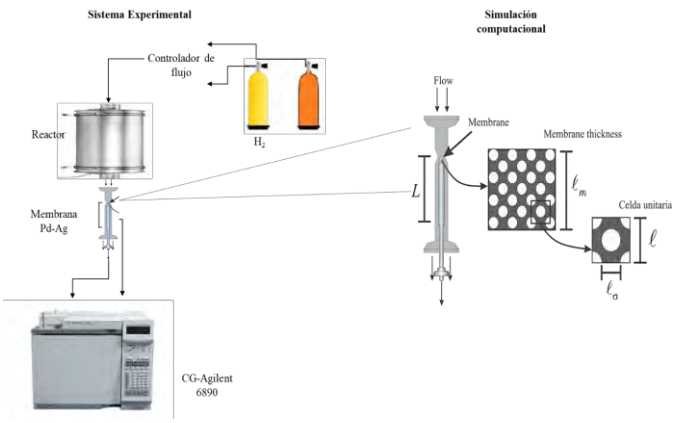


Figura1. Esquema del sistema experimental en la permeación de H_2 en una membrana Pd-Ag

En este trabajo se estudia la permeación de H_2 través de una membrana de Pd-Ag, mediante un modelo en términos de ecuaciones de medio efectivo. Se consideran dos sistemas con diferentes configuraciones. El primero consiste en un tubo de vidrio que contiene a la membrana en la salida, tal como se muestra en la Figura 1. Por otro lado, el segundo es un tubo de vidrio con una membrana que consiste en un tubo concéntrico, tal como se muestra en la Figura 2.

I. METODOLOGÍA

Sistema experimental

Para el primer sistema de membrana, se diseñó un sistema de permeación acoplado a un reactor operado a 200°C (Figura 1). Esto fue con el fin de mantener a los gases de entrada a una temperatura de operación cercana a la temperatura crítica. El flujo consiste en una mezcla gaseosa de H_2 y CO_2, los cuales se alimentaron de forma continua mediante controladores de flujo másico (AALBORG) variando la relación inicial de flujo (RIF H_2/CO_2) hacia la membrana, de 0.1 a 1.5. Se utilizó una membrana de Pd-Ag de 1/8" de pared revestida con Pd-Cu (REB Research & Consulting). El flujo a la salida de la membrana se analizó en línea por cromatografía de gases (AGILENT 6890 N), con una columna capilar (Carboxen 1006). Para determinar las condiciones óptimas de separación se variaron los flujos iniciales de cada gas (FT_0), la razón inicial de flujo H_2/CO_2 (RIF), la temperatura (T) y presión total del sistema acoplado (PT). En la Tabla 2.1 se muestran los valores de los paramétricos para el estudio de permeación de la membrana.

Tabla 2. 1 Condiciones de operación de la membrana Pd-Ag.

Parámetro	Valor
Diámetro de la membrana (cm)	0.5
Longitud de la membrana (cm)	20
Temperatura (°C)	100-300
Presión (atm)	0.41-1.13
Flujo inicial (cm^3/min)	5-45
Razón inicial de flujo (RIF)	0.11-1.5
E_a (membrana kcal/mol)	10.79
Tiempo de operación (min)	1-180

A partir de las mediciones experimentales se calcularon los coeficientes de transporte como, difusión superficial (D), y permeabilidad de la membrana ($\mathcal{P}$), obtuvimos que los parámetros que controlan la permeabilidad de H_2 en la membrana de Pd-Ag fueron la temperatura, la presión y el flujo inicial. (RIF)

La permeabilidad $\mathcal{P}$ (mol/msPa$^{0.5}$) es el coeficiente de transporte estimado a partir de la difusividad y solubilidad, se calculó mediante la Ec. (1). Donde S es la solubilidad (mol/m^{3}Pa$^{0.5}$) calculada mediante la Ley de Sievert [6].

$$P = DS \tag{1}$$

Al combinar la Ley de Fick con la ecuación de Sievert obtenemos el flux permeado en la membrana (mol/m^{2}s). Resulta ser directamente proporcional a la permeabilidad y a la diferencia de la presión parcial del H_2, e inversamente proporcional a la longitud de la membrana (l_M),

$$J_{H_2} = \frac{DS\left(p_{H_{2e}}^{0.5} - p_{H_{2s}}^{0.5}\right)}{l_m} \tag{2}$$

Modelo de medio efectivo

Sistema I

En primer lugar, se considera el sistema de membrana mostrado en la Figura 1, el cual se supone que está compuesto por tres zonas. La primera es la membrana y dos zonas libres de membrana. De esta manera, las ecuaciones que gobiernan la transferencia de masa y de cantidad de movimiento están das por

Membrana

$$\varepsilon_p \frac{\partial c_{H_2}^m}{\partial t} + \varepsilon_p \mathbf{v}^m \cdot \nabla c_{H_2}^m = \nabla \cdot \left(\varepsilon_p D_{H_2,eff,c_{H_2}^m} \nabla c_{H_2}^m\right) \tag{3}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v}^m = 0 \tag{4}$$

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}^m}{\partial t} + \varepsilon_p^{-2} \rho \mathbf{v}^m \cdot \nabla \mathbf{v}^m = -\nabla p + \varepsilon_p^{-1} \mu \nabla^2 \mathbf{v}^m - \mu \mathbf{K}^{-1} \cdot \mathbf{v}^m \tag{5}$$

Zonas libres

$$\frac{\partial c_{H_2}^l}{\partial t} + \mathbf{v}^l \cdot \nabla c_{H_2}^l = \nabla \cdot \left(D_{H_2} \nabla c_{H_2}^l\right) \tag{6}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v}^l = 0 \tag{7}$$

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}^l}{\partial t} + \rho \mathbf{v}^l \cdot \nabla \mathbf{v}^l = -\nabla p^l + \mu \nabla^2 \mathbf{v}^l \tag{8}$$

Además, para acoplar el transporte de masa entre las regiones libres y la membrana se utiliza la siguiente condición de frontera

$$-\mathbf{n} \cdot D_{H_2} \nabla c_{H_2}^m = -P_{H_2}\left(p_{H_2}^m - p_{H_2}^l\right) \tag{9}$$

En las ecuaciones anteriores, $\mathbf{v}^i (i = m, l)$ es la velocidad de promedio superficial del fluido en la región i, $c_{H_2}^i$ es la concentración del hidrógeno molecular en la región i. Además, D_{H_2} y D_{eff,H_2} son la difusividad molecular y efectiva del hidrógeno, μ es la viscosidad, ρ es la densidad y K es la permeabilidad intrínseca de la membrana.

Sistema II

A continuación, como segundo caso de estudio, se considera un sistema de separación por membrana de Pd-Ag, tal como se muestra en la Figura 2(a). Como se puede ver, la membrana tiene una forma tubular y se encuentra dentro de un tubo de vidrio. En este caso, las ecuaciones para la transferencia de masa y de cantidad de movimiento están dadas por las Ecs. (6)-(9), las cuales están sujetas a las condiciones de frontera dadas por la Ec. (9) y así como la continuidad del flux. La membrana se considera como una superficie divisoria, por su espesor, su efecto en la separación del H_2 es incorporado a través de la condición de frontera dada por la Ec. (9). Los datos de permeabilidad y de difusividad efectiva determinados en los experimentos del sistema I son considerados como punto de partida al diseño del sistema a mayor escala.

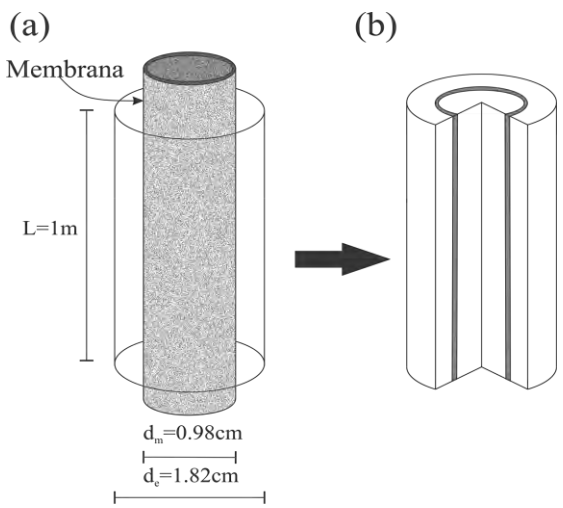


Figura 2. (a) Sistema de separación con un arreglo de tubos concéntricos. (b) Modelo axisimétrico del sistema físico

II. Resultados y Discusión

A. *Permeación de la membrana Pd-Ag*

Los resultados obtenidos para la permeación de H_2 en la membrana Pd-Ag se muestran en la Figura 3 como función de la relación inicial de flujo (RIF) y de la temperatura. Como se puede ver, el valor de la permeabilidad crece conforme se aumenta el flujo inicial y la temperatura, lo cual coincide con lo reportado con otros autores [1,3]. También podemos observar que incluso a 100°C existe permeación, lo que demuestra que para la aleación Pd-Ag, la temperatura de operación crítica es menor a 100°C. Es importante mencionar que, el contenido metálico de la aleación influye en la permeabilidad de la membrana, a partir de los resultados obtenidos podemos demostrar que la membrana que utilizamos en este estudio tiene entre el 15-20% de Ag, según con lo reportado en [2]. Obteniendo un valor máximo de permeabilidad de 1.78×10^{-7} mol/mPa$^{0.5}$s, a 200°C con un RIF=1.5.

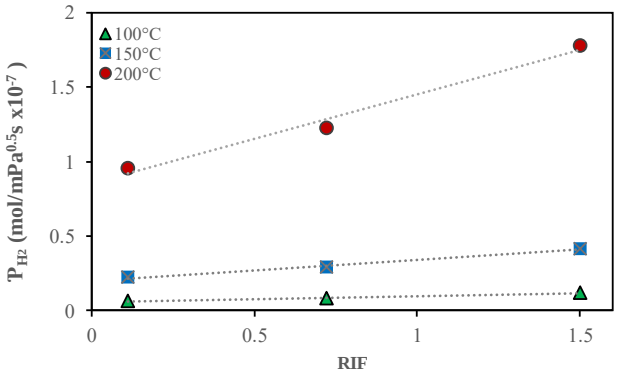


Figura 3. Permeabilidad de H_2 en función del RIF a diferentes temperaturas.

De los resultados de permeabilidad, se calculó el Flux de H_2 permeado normalizado con el flux inicial de H_2 como función del tiempo a partir de la siguiente relación:

$$\textit{Flujo normalizado} = \textit{Flujo permeado/ Flujo inicial} \qquad (10)$$

En la Figura 4 se muestran los resultados experimentales considerando relaciones de flujo inicial (RIF) de H_2/CO_2 = 1.5, 0.72 y 0.11, a 200°C y 1 atm y se comparan con las simulaciones considerando la membrana como un medio poroso. Como se puede apreciar, los modelos son capaces de reproducir los datos experimentales en el estado estacionario.

En contraste, en el estado transitorio las predicciones difieren considerablemente de los datos experimentales, específicamente para flujos altos, es decir, para un valor de RIF de 0.72 y 1.5. Para estos valores de RIF los datos experimentales muestran una mayor separación de H_2 en los primeros 20 min, proceso que ha sido reportado en otras investigaciones como un efecto de la activación de la membrana de Pd-Ag que ha sido asociado a fenómenos primordialmente químico [4].

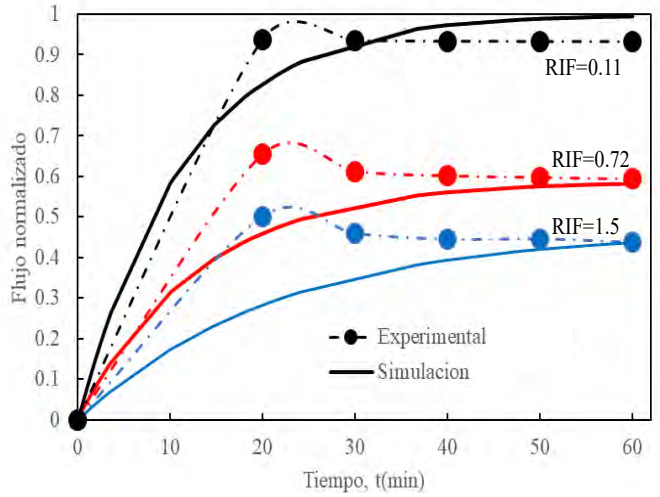


Figura 4. Comparación de los datos experimentales de la concentración de H_2 con las predicciones del modelo.

Para finalizar, a continuación, se muestran los resultados obtenidos del sistema de separación II. El objetivo de este estudio se enfoca en visualizar el desempeño de la membrana de Pd-Ag, en un sistema de separación con una configuración diferente. En este caso la membrana consiste en un anulo de 0.5cm de espesor y 1m de longitud. Debido a la periodicidad del sistema de solución el modelo consistió en un dominio axisimétrico como el que se muestra en la Figura 2(b).

Para la solución del modelo se utilizaron los mismos valores experimentales de permeabilidad y de difusividad calculados en el sistema anterior. En la Figura 5, se muestran los perfiles de concentración de H_2 en el lado del permeado para varias diferencias de presiones entre ambos lados del sistema.

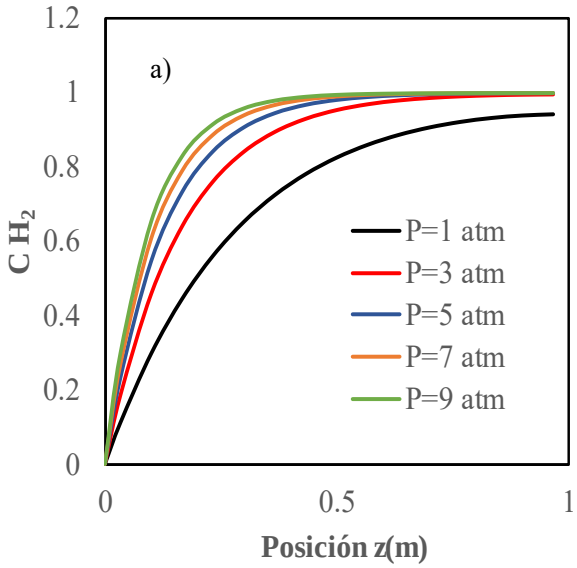


Figura 5. Perfiles de concentración de hidrogeno adimensional a lo largo de la membrana como función de la diferencia de presiones entre ambos lados del separador.

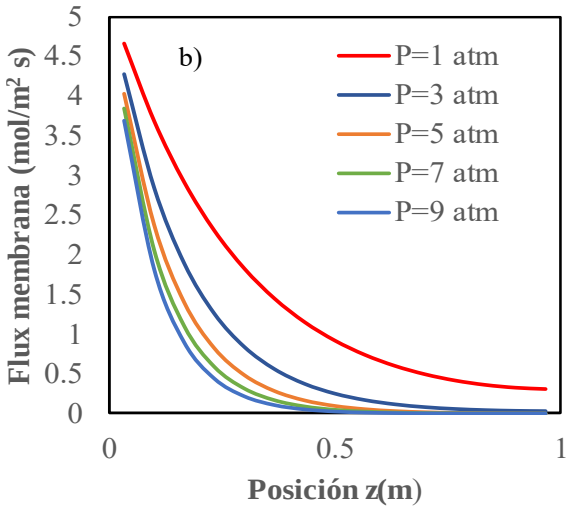


Figura 6. Perfiles del flux de H_2 a lo largo de la membran como función de la diferencia de presiones entre ambos lados del separador

Como se puede ver, la concentración de H_2 crece a lo largo de la membra hasta alcanzar un valor constante, los cual sugiere que la longitud de la membrana puede ser menor a 1m. Para las diferencias de presiones de 5-9 atm la máxima separación de H_2 se alcanza en membranas de 0.45 m. Además, de estos resultados, se puede observar que, la concentración del lado del permeado crece al incrementar la diferencia de presiones entre ambos lados del separador. Los perfiles de concentración tienden a una sola línea, lo cual sugiere que existe un valor máximo de la diferencia de presiones.

Por otro lado, en la Figura 6 , se muestran los fluxes de H_2 permeado a través de la membrana para varias diferencias de presiones entre ambos lados del separador. De estos resultados, se puede ver que, el flux de H_2 disminuye al incrementar la diferencia de presiones. Además, se puede notar que, en todos los casos el flux de H_2 decrece exponencialmente a lo largo de la membrana.

I. Conclusiones

En este trabajo estudiamos el comportamiento de una membrana Pd-Ag para la permeación de H_2. La membrana 100% selectiva al H_2; sin embargo, la cantidad obtenida de H_2 puro depende de la relación de flujo inicial, $RIF_{H2/CO2}$, de la temperatura de la membrana, y de la presión del sistema. Se pudo comprobar la relación directa entre la presión y la temperatura con el valor de H_2 permeado en la membrana, pues el valor máximo fue de $\mathcal{P}$ = $1.77x10^{-7}$ mol/mPa$^{0.5}$s a 200°C a un RIF=1.5. El máximo flux permeado fue 0.00591 mol/m^{2}s, a las mismas condiciones de presión y temperatura, sin embargo, a partir de simulaciones propuestas en escala de poro, estos resultados no son reproducibles, por lo cual es necesario ampliar la escala macroscópicamente, de esta manera se demuestra que las membranas metálicas permean empleando un paso de reacción química y que su paso limitante depende de la difusión con temperatura mayor a 100°C y flujos de H_2 permeado pequeño.

REFERENCIAS

[1]. Tosti, S., L. Bettinali, S. Castelli, F. Sarto, S. Scaglione, and V. Violante. "Sputtered, electroless, and rolled palladium–ceramic membranes." Journal of Membrane Science 196, no. 2 (2002): 241-249.

[2]. Sonwane, Chandrashekhar G., Jennifer Wilcox, and Yi Hua Ma. "Achieving optimum hydrogen permeability in PdAg and PdAu alloys." The Journal of chemical physics 125, no. 18 (2006): 184714.

[3]. Basile, A., 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, pp. 21-55. Springer, London, 2011.

[4]. Ward, Timothy L., and Tien Dao. "Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes." Journal of Membrane Science 153, no. 2 (1999): 211-231.

[5]. Wang, Lifeng, and Ralph T. Yang. "New sorbents for hydrogen storage by hydrogen spillover–a review." Energy & Environmental Science 1, no. 2 (2008): 268-279.

[6]. Deveau, Nicholas D., Yi Hua Ma, and Ravindra Datta. "Beyond Sieverts' law: a comprehensive microkinetic model of hydrogen permeation in dense metal membranes." Journal of membrane science 437 (2013): 298-311.

[7]. Pan, C. Y. "Gas separation by permeators with high-flux asymmetric membranes." *AIChE journal* 29, no. 4 (1983): 545-552.

[8]. Mansourpour, Zahra, Hooman Ziaei-Halimejani, Seyed Morteza Sadeghnejad, and Mohammadreza Boskabadi. "CFD Simulation of Hydrogen Separation in Pd Hollow Fiber Membrane." Chemical Product and Process Modeling 11, no. 1 (2016): 83-88.

Análisis en CFD de un eyector para sistemas de refrigeración operando con distintos refrigerantes

Raúl Román Aguilar, Daniel Farfan Flores, Julio Valle Hernández
Escuela Superior de Apan
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Hidalgo, México.
roman94340@hotmail.com

Jorge Isaac Hernández Gutiérrez
Instituto de Energías Renovables
Universidad Nacional Autónoma de México
Morelos, México.

***Resumen*— Durante los últimos años los sistemas de refrigeración por compresión a vapor han tenido un gran desarrollo en sus componentes, no obstante, continúan consumiendo una gran cantidad de energía eléctrica, motivo por el cual es necesario buscar alternativas que ayuden a reducir el gasto energético de estos sistemas. Entre los estudios sobre componentes para sistemas de refrigeración, sobresale el uso de eyectores en sistemas térmicos de refrigeración y en sistemas híbridos acompañando al compresor para generar un mejor aprovechamiento de energía. Esto nos conduce a desarrollar un análisis del comportamiento de este dispositivo, por lo que en el presente trabajo se prueban 3 distintos refrigerantes en un eyector a fin conocer el efecto que tiene en el comportamiento del sistema. El estudio se realiza mediante CFD con el programa ANSYS Fluent, el cual resuelve las ecuaciones de energía, continuidad y momento. Se emplea un modelo 2D axisimetrico, doble precisión y modelo de turbulencia k-omega SST. Como resultado de la simulación se obtuvo el comportamiento de los campos de presión, los cuales se compararon entre los tres refrigerantes, determinándose que producen distintas caídas de presión a la salida de la tobera primaria, lo que redunda en un arrastre distinto en el fluido secundario. Esto nos permite predecir los fenómenos que ocurren al interior de un eyector, representando de forma gráfica las variables termodinámicas para entender su operación y proponer mejoras en el diseño del eyector.**

Keywords—componentes; formato; estilo; hasta 5 palabras claves.

I. INTRODUCCIÓN

La refrigeración es un proceso de reducción y mantenimiento de temperatura de un espacio o material por debajo de la temperatura que lo rodea, lo cual implica trabajar en dirección opuesta a la tercera ley de la termodinámica, generando dos zonas de temperatura diferente al medio en que se encuentra, una de temperatura más baja en el evaporador y otra más alta en el condensador. Esto implica el uso de la primera y segunda ley de la termodinámica, donde el trabajo es una parte fundamental para los sistemas de compresión de vapor, los cuales son los sistemas más empleados en refrigeración. Estos sistemas están compuestos por evaporador, condensador, válvula de expansión y compresor, de los cuales este último es el que realiza el trabajo en todo el sistema y para tal efecto consumen una gran cantidad de energía, generalmente eléctrica.

En 2007 en México, había 22 962 584 de refrigeradores tan solo en el sector residencial, lo que representaba 14.1TWh/año de uso de energía eléctrica y una sustitución total a nuevos refrigeradores ahorraría 4.7 TWh/año, lo que representaba el 33% del consumo total anual [1]. No obstante, el gobierno federal realizó la campaña de sustitución de refrigeradores, la tecnología seguía siendo la misma, el uso de sistema de refrigeración por compresión de vapor, con mejor eficiencia en sus componentes.

En países cálidos como Brasil, Malasia, Indonesia y Singapur, el acondicionamiento del espacio representa más de la mitad del uso total de energía en el sector, mientras que en México, representa el 29.5% del uso total de energía [2]

Esto nos obliga a continuar con el objetivo de reducir la cantidad de energía eléctrica que consumen los sistemas de refrigeración por compresión de vapor, proponiendo el uso de diferentes tecnologías, es por ello que en el presente trabajo se aborda el sistema de refrigeración por eyecto-compresión, el cual consiste en reemplazar el compresor por un eyector, generador y bomba; siendo el eyector un conjunto de toberas convergentes-divergentes en donde el vapor se expande adiabáticamente, transformando su energía potencial en cinética, con lo que aumenta su velocidad hasta valores del orden de 1,300 a 1,500 m/s, lo que hace que se cree una zona de baja presión capaz de arrastrar los vapores producidos en el evaporador [3].

Si bien el eyector es la parte más importante de este sistema, el fluido de trabajo juega también un factor significativo, por lo que en este trabajo se evaluar el comportamiento del eyector con tres diferentes refrigerantes, los cuales son R152a, R134a y R1234yf, cuyas características se muestran en la tabla 1.

Tabla.1. Propiedades de los gases refrigerantes [4].

Características	R-134a	R-152a	R-1234yf
Clasificación de seguridad ASHRAE	A1	A2	A2L
ODP	0	0	0
GWP	1300	124	4
T critica (K)	374.21	386.41	367.85
P critica (kPa)	4059.3	4516.8	3382.2
T ebullición (K)	247.06	249.1	243.65
Densidad de vapor ($kg*m^3$) a 0°C	32.35	18.47	37.92
Calor latente de vaporización ($kJ*kg^{-1}$) a 100 kPa	177.78	279.36	145.37

El R-152a se utiliza generalmente como propulsor en aerosoles o espumante, sin embargo, es un refrigerante ligeramente inflamable y eso limita su uso en la refrigeración comercial a pesar de que es un refrigerante ecológico de media temperatura sustitutivo del R-134a. La composición de estos dos refrigerantes es similar y sus características químicas son equivalentes, por lo tanto, es compatible con todos los componentes del sistema de refrigeración válvulas, compresores y aceites lubricantes. Por otra parte, el coeficiente de transferencia de calor en los evaporadores aumenta un 20% debido a las mejores propiedades físicas del R-152a respecto con el R-134a [5].

Por otro lado, el R-1234yf es un refrigerante que no tiene cloro y por lo tanto su ODP es de cero y su GWP está por debajo de 4. Sobre las características de seguridad, el R-1234yf tiene una toxicidad similar al R-134a y una inflamabilidad significativamente menor al R152a. La capacidad de enfriamiento de este refrigerante utilizado como remplazo directo en una instalación de refrigerante 134a es aproximadamente un 9% más baja y la eficiencia volumétrica es aproximadamente un 5% menor en comparación con la obtenida con R-134a en un sistema de compresión de vapor [6].

El estudio se realiza mediante Dinámica de Fluidos computacionales CFD, con el programa ANSYS Fluent versión 2019R1, el cual resuelve las ecuaciones de energía, continuidad y momento, empleando el método de volumen finito.

II. Descripción del sistema

El sistema de refrigeración por eyecto-compresión trabaja a tres niveles de presión y por lo tanto de temperatura. El fluido motriz m_1 es el que va del generador al eyector, el de arrastre m_2 el que va del evaporador al eyector y a la salida de este m_3 se tiene una mezcla a presión y temperatura intermedia, como se muestra en la Figura1. En la misma se puede observar que se forman 2 circuitos, uno de potencia donde se encuentra el generador y otro de refrigeración donde se ubica el evaporador.

En el eyector entra m_1 a alta temperatura y presión, este flujo ingresa a la primera tobera convergente-divergente, donde al salir el flujo se acelera permitiendo que el flujo secundario, proveniente del evaporador sea arrastrado.

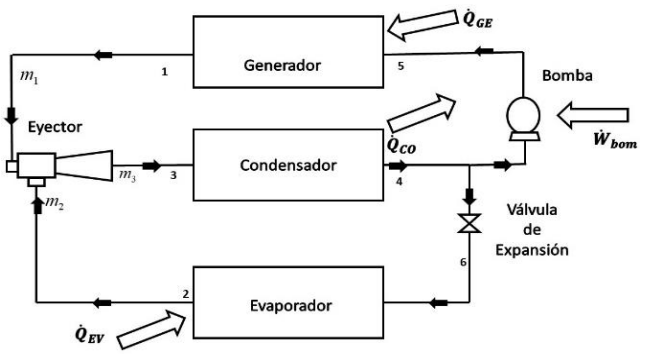


Fig.1. Sistema de refrigeración por eyecto-compresión

La eficiencia energética del sistema de refrigeración por eyecto compresión esta denotada por el coeficiente de operación COP del sistema [7].

$$COP_S = \frac{\dot{Q}_{EV}}{\dot{Q}_{GE} + \dot{W}_{bom}} \tag{1}$$

donde:

$\dot{Q}_{EV}$ = Calor que ingresa al evaporador

$\dot{Q}_{GE}$ = Calor que ingresa al generador

$\dot{W}_{bom}$ = Trabajo de la bomba

La eficiencia energética también se puede obtener en función de las entalpias del sistema donde m representa el flujo masico y Δh la entrada y salida de entalpias en los estados termodinámicos correspondientes.

$$COP_S = \frac{m_2(\Delta h)}{m_1(\Delta h)} \tag{2}$$

Si denominamos a la relación de flujos másicos m_2 / m_1 taza de arrastre y la representamos como U, además de suponer el trabajo de la bomba despreciable, ya que en comparación con las demás energías del sistema es considerablemente pequeña, el rendimiento del sistema es:

$$COP_S = U\frac{(h_2 - h_6)}{(h_1 - h_5)} \tag{3}$$

Lo que hace relevante el buen funcionamiento del eyector para aumentar la eficiencia del sistema, a partir de la tasa de arrastre que se pueda obtener.

En la Figura 2 se muestra la configuración del eyector el cual está conformado por cámara de succión, cámara de mezcla y el difusor. En la sección de la cámara de succión se encuentra alojada la tobera primaria, por donde ingresara el flujo motriz.

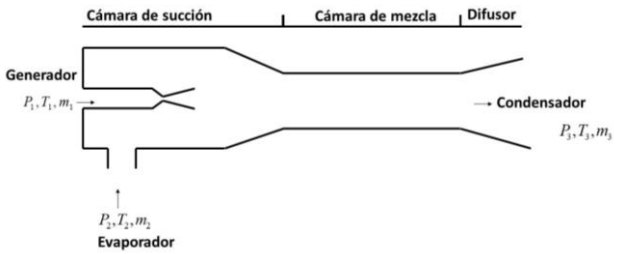


Fig.2. Configuración de eyector

III. Metodologia

El trabajo es realizado empleando el software ANSYS FLUENT versión 2019R1, se emplea un modelo 2D axisimetrico, doble precisión y modelo de turbulencia k-omega SST, el cual es un modelo híbrido, que combina la formulación precisa del modelo k − estándar en la región cercana a la pared con la independencia de flujo libre del modelo k − ε en el campo lejano. En comparación con el modelo k − standard, incorpora un término derivado de difusión cruzada en la ecuación de transporte de la tasa de

disipación específica ω y la viscosidad de la turbulencia se modifica para tener en cuenta el esfuerzo cortante, esto de acuerdo al manual Fluent [8] y los trabajos realizados por otros autores como S. Croquer [9].

El modelo se simula bajo consideraciones de estado estacionario y paredes adiabáticas, resolviendo las ecuaciones (4), (5) y (6)

Ecuación de conservación de Masa.

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho div u = 0 \tag{4}$$

Ecuación de conservación de Momento

$$\rho \frac{Du}{Dt} = \rho g - \nabla p + \nabla \tau_{ij} = 0 \tag{5}$$

Ecuación de conservación de Energía

$$\rho \frac{Dh}{Dt} = \frac{Dp}{Dt} + div(k\nabla T) + \tau_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = 0 \tag{6}$$

Donde ρ es la densidad, t el tiempo, g gravedad y p presión.

Las ecuaciones diferenciales parciales se discretizan en un sistema de ecuaciones algebraicas y todas se resuelven numéricamente para representar el campo de solución.

Las propiedades de los refrigerantes son tomadas de la base de datos REFPROP Versión 9.1, las cuales son asociadas a Fluent para la solución de las ecuaciones mencionadas previamente, en fase vapor [10].

IV. Resultados

En la Fig.3 se muestra el comportamiento del Numero de Mach al interior del eyector, para los refrigerantes R-134a, R-152a, y R-1234yf. En ella se observa que el Numero de Mach en la garganta es el mismo para los tres, teniendo un valor unitario en esta zona; lo que de acuerdo a la teoría de flujo compresible alcanza el valor de presión crítico, mientras que a la salida de la primera tobera es completamente diferente, obteniéndose un número de ondas de reflexión para los tres refrigerantes con diferente intensidad, no obstante, todas terminan antes de salir de la cámara de mezcla, lo que indica que se ha realizado el mezclado, justo en la sección de la cámara del mismo nombre.

En la Fig. 4 se observa el comportamiento de la velocidad a lo largo del eje central del eyector, para los refrigerantes R-134a, R-152a, y R-1234yf. En la cual se observa que se alcanza mayores velocidades con el R152a, seguido por el R134a y finalmente el R-1234yf, dejando de manifiesto que un refrigerante diferente produce desigual magnitud en la velocidad, a la salida de la tobera primaria del eyector, lo que más adelante permite interactuar con el flujo proveniente del evaporador e intercambiar energía cinética en el proceso de mezclado.

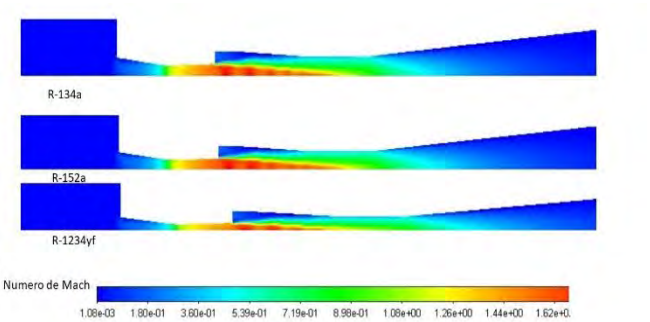


Fig.3. Comportamiento del número de Mach sobre el eyector

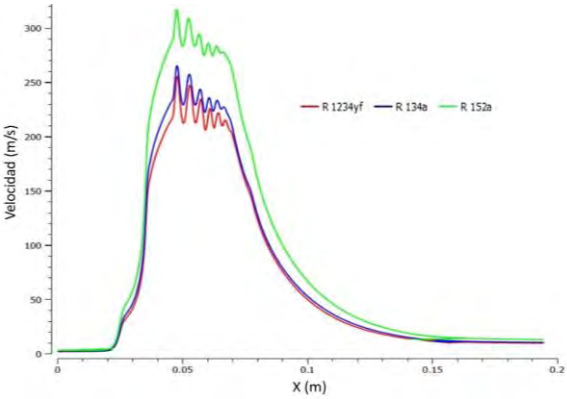


Fig.4. Comportamiento de la velocidad, a lo largo del eje central del eyector.

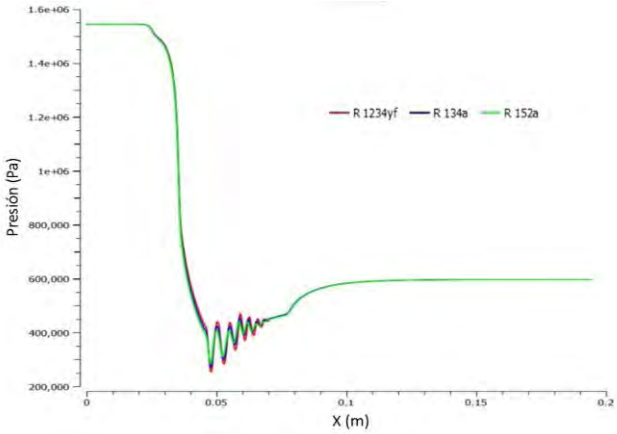


Fig.5. Comportamiento de la presión, a lo largo del eje central del eyector.

La fig. 5 muestra el comportamiento de la presión a lo largo del eje central del eyector, para los refrigerantes R-134a, R-152a, y R-1234yf. Donde al igual que la figura anterior, se muestra que se alcanzan diferentes valores, sobre todo en la salida de la tobera primaria, lo cual es importante, ya que una menor presión indica que se puede alcanzar una mayor succión del flujo proveniente del evaporador, lo cual es deseable para alcanzar un mayor flujo másico y por tanto

una mayor taza de arrastre para las mismas condiciones de los tres refrigerantes, de acuerdo a la ecuación 2.

V. Conclusión

En el presente trabajo se desarrolló un análisis del comportamiento del eyector con 3 distintos refrigerantes, como resultado de la simulación se obtuvo el comportamiento de los campos de presión y velocidad, los cuales se compararon entre los tres refrigerantes, determinándose que producen distintas caídas de presión a la salida de la tobera primaria, lo que redunda en un arrastre distinto en el fluido secundario. Si bien la velocidad es importante por el intercambio en la energía cinética en el proceso de mezclado, lo que determina un mayor rendimiento del sistema es una mayor tasa de arrastre y para este trabajo, donde las condiciones fueron las mismas para los tres eyectores, se logra alcanzar una ligera menor presión con el refrigerante 1234yf, no obstante, los tres tienen un comportamiento que no dista mucho uno de otro. Esto nos permite predecir los fenómenos que ocurren al interior de un eyector para entender su operación y proponer mejoras en el diseño del eyector.

VI. Referencias

[1] F. G. Arroyo-Cabañas, J. E. Aguillón-Martínez, J. J. Ambríz-García, and G. Canizal, “Electric energy saving potential by substitution of domestic refrigerators in Mexico,” *Energy Policy*, vol. 37, no. 11, pp. 4737–4742, Nov. 2009.

[2] I. García Kerdan, D. Morillón Gálvez, R. Raslan, and P. Ruyssevelt, “Modelling the energy and exergy utilisation of the Mexican non-domestic sector: A study by climatic regions,” *Energy Policy*, vol. 77, pp. 191–206, Feb. 2015.

[3] M. T. Sánchez Pineda de las Infantas, *Ingeniería del frío : teoría y práctica*, 1a ed. Madrid: Antonio Madrid Vicente, 2001.

[4] M. Direk, M. S. Mert, E. Soylu, and F. Yüksel, “Experimental Investigation of an Automotive Air Conditioning System Using R444A and R152a Refrigerants as Alternatives of R134a,” *Strojniški Vestn. – J. Mech. Eng.*, pp. 212–218, Apr. 2019.

[5] R. Cabello, D. Sánchez, R. Llopis, J. Catalán, L. Nebot-Andrés, and E. Torrella, “Energy evaluation of R152a as drop in replacement for R134a in cascade refrigeration plants,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 110, pp. 972–984, Jan. 2017.

[6] J. M. Belman-Flores, A. P. Rodríguez-Muñoz, C. G. Pérez-Reguera, and A. Mota-Babiloni, “Experimental study of R1234yf as a drop-in replacement for R134a in a domestic refrigerator,” *Int. J. Refrig.*, vol. 81, pp. 1–11, Sep. 2017.

[7] Y. A. Çengel and M. A. Boles, *Termodinámica (8a. ed.)*. McGraw Hill Mexico, 2015.

[8] A. Fluent, “Module 07 : Turbulence,” *Introd. to ANSYS Fluent*, 2016.

[9] S. Croquer, S. Poncet, and Z. Aidoun, “Turbulence modeling of a single-phase R134a supersonic ejector. Part 1: Numerical benchmark,” *Int. J. Refrig.*, vol. 61, pp. 140–152, Jan. 2016.

[10] E. W. Lemmon, M. L. Huber, and M. O. Mclinden, “NIST Standard Reference Database 23 NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP User’s Guide,” 2013.

Determinación de las condiciones óptimas de reacción en la hidrodesoxigenación de ácidos grasos libres

J.F. Durán Pérez, E.G. Zamora Rodea, J.C. García Martínez, M.M. González Brambila, J.A. Colín-Luna
Departamento de Energía, Área de Análisis de Procesos,
Universidad Autónoma Metropolitana-Azc
Azcapotzalco, CDMX, México
jacl@azc.uam.mx

S. Núñez Correa
Facultad de Ciencias Químicas,
Universidad Veracruzana Campus Coatzacoalcos
Coatzacoalcos, Veracruz, México
sarnunez@uv.mx

A.K. Medina Mendoza
Departamento de CBI
Universidad Autónoma Metropolitana-Azc
Azcapotzalco, CDMX, México
ak.medinamendoza@gmail.com.mx

C. R. Tapia Medina
Departamento de Energía, Área de Procesos de la Industria Química
Universidad Autónoma Metropolitana-Azc
Azcapotzalco, CDMX, México
ctapia@azc.uam.mx

***Resumen*—En este trabajo se determinaron las condiciones de operación optimas para la hidrodesoxigenación (HDO) del ácido oleico (AO). Esta reacción se lleva a cabo en presencia de hidrógeno (H_2) para formar ácido esteárico (AES), posteriormente, se forma heptadecano (HD) por las vías de descarbonilación (DCN) y descarboxilación (DCX), mientras que por la HDO se obtiene octadecano (OD). En la formación de OD se obtiene como subproducto agua, mientras que la producción de heptadecano se obtuvieron CO o CO_2. Al considerar los productos y rutas de reacción presentes en el hidrotratamiento (HDT) de triglicéridos (TG) y ácidos grasos libres (ALG), se implementó un modelo matemático para la estimación de las propiedades termodinámicas siguiendo el método de Marrero-Gani, Joback-Reid y Chen-Dinivahi-Jeng, mientras para cuantificar el efecto de la temperatura, se consideraron las capacidades caloríficas de gas ideal para determinar la energía libre de Gibbs de componente puro a la temperatura de reacción. Las fugacidades fueron calculadas considerando los coeficientes de fugacidad parciales y la ecuación de estado de Peng-Robinson (PR). Las fracciones mol al equilibrio se estimaron por mínimos cuadrados, usando Matlab, para encontrar la composición que minimice la función de la energía total libre de Gibbs. Así mismo, las coordenadas de reacción al equilibrio se estimaron junto con los valores conocidos de la composición para conocer el efecto de la presión y temperatura en las reacciones mencionadas.**

***Keywords*—Energía de Gibbs, contribución de grupos, Peng-Robinson, análisis termodinámico, diésel verde.**

I. Introducción

La disminución de las reservas de petroleras y los problemas medio ambientales generados por la quema excesiva de combustibles fósiles, han propiciado la búsqueda y uso de fuentes de energía renovable como la biomasa. Ésta emerge como una fuente de materia prima prometedora para la obtención de biocombustibles. Dentro de la biomasa disponible para la obtención de biocombustibles líquidos son los TG y ALG presentes en aceites vegetales y grasas animales. Los cuales pueden transformase mediante procesos químicos tales como: la transesterificación (biodiesel) e HDO para formar una mezcla de hidrocarburos de C_{15}-C_{18} denominada como diésel verde (DV). El proceso de HDT involucra la movilización de oxígeno presente en las moléculas del TG y AGL a través de la introducción de H_2.

Los procesos comunes para la síntesis de combustibles similares al diésel a partir de biomasa son: la transesterificación de triglicéridos para la obtención de biodiésel y el HDT para la síntesis de diésel verde, la principal diferencia entre estas dos mezclas es que el biodiesel es una mezcla de componentes oxigenados [1]. El DV es una mezcla de combustibles líquidos con punto de ebullición cercano al de petro diésel [2]. El DV puede ser sintetizado a partir de AGL o TG, uno de los ácidos grasos de mayor abundancia en los aceites vegetales y grasas animales es el AO, por lo que en este trabajo se utilizó como molécula modelo.

En este contexto, el objetivo de este trabajo es proponer las condiciones de presión (P) y temperatura (T) que maximicen la coordenada de reacción de la HDO. Cabe mencionar que este trabajo se basa únicamente en la termodinámica de fases fluidas, sin embargo, este estudio ofrece un acercamiento al análisis del efecto de las condiciones de P y T en las reacciones presentes en el HDT de aceites, lo cual sirve de punto de partida para evaluar las condiciones a las cuales se puedan llevar a cabo pruebas cinéticas con resultados esperados basados en las condiciones de equilibrio. Así mismo, la base para el diseño y simulación de varios procesos químicos es la base de datos de propiedades termodinámicas y los compuestos en un proceso que pasan a un proceso de transformación [3]. Por lo cual, se planteó el uso de

los métodos de Marrero-Gani (MG) [3] para la estimación de las propiedades críticas (P_c, T_c, V_c) y el cambio de entalpía ($\Delta H°$) y de energía libre ($\Delta G°$) de formación componente puro a condiciones estándar. Además, se usó el método de Joback-Reid (JR) [4] para las capacidades caloríficas de gases ideales (Cp^{GI}) y los factores acéntricos (ω) se obtuvieron con Chen-Dinivahi-Jeng (CDJ) [5]. Los métodos MG y JR generalmente reciben el nombre de métodos de contribución de grupos o métodos predictivos y han sido utilizados ampliamente para la estimación de propiedades termodinámicas de componentes puros. Por otro lado, estos métodos se caracterizan por su exactitud global reportada, por lo que una de las razones de escoger el método de MG es que su desviación estándar reportada es de 8.01, 6.87, 1.36, 10.69, 5.9 y 5.68 para T_b, T_c, P_c, V_c, $\Delta H_i°$ y $\Delta G_i°$, mientras que el método de JR exhibe más del doble de desviación estándar [3]. Sin embargo, el uso del método de JR sirve para la estimación de las Cp_i^{GI} en forma de un polinomio de tercer grado. Del mismo modo, el método CDJ ofrece menores errores absolutos (3.7%) en comparación con los métodos de Lee-Kesler (7.1%) y Edmister (5.1%) [5]. Estos métodos son de gran utilidad cuando no se cuenta con una base de datos para compuestos presentes en sistemas de reciente estudio, tales como la síntesis de biocombustibles.

En este trabajo la estimación de las propiedades mencionadas anteriormente, son acopladas al método de la minimización de la energía libre de Gibbs, que es un modelo termodinámico comúnmente usado para la estimación de las composiciones al equilibrio. Este método se basa en la búsqueda de la composición que minimice la energía libre de un sistema con reacción química. Este método tiene variaciones, e.g. minimización la energía libre de los componentes puros en el sistema [6],[7] y la minimización de la energía libre de reacción de las reacciones que se llevan a cabo en un sistema [8],[9]. En este caso, el segundo ejemplo es llevado a cabo con el objetivo de apreciar el efecto de T y P en las reacciones propuestas de HDT de AOL. La minimización de esta función se puede llevar a cabo mediante el método de mínimos cuadrados de Levenberg-Marquardt (LM), el cual se basa en el avance de los valores iniciales de los parámetros (i.e. fracciones mol y coordenadas de reacción) siguiendo la dirección dada por el Jacobiano de la función objetivo.

II. Procedimiento Teórico

A. Rutas de reacción

El probable mecanismo en el cual la trioleína es convertida en parafinas lineales tiene como intermediario al AO el cual se satura para formar AES el cual presenta tres reacciones en paralelo, en las que se forma OD por HDO y HD por DCX y DCN [2]. Por otro lado, se ha propuesto el mecanismo para la HDO donde el AES no es un paso directo, sino que tiene como intermediario el octadecanal (ODL), en donde se han propuesto las rutas de reacción en la Fig. 1 [10]. Cabe mencionar que en el HDT de triglicéridos, también se han encontrado la presencia de parafinas de 15 y 16 carbonos en concentraciones mucho más bajas a las observadas para OD y HD, por lo que es congruente suponer las rutas de reacción solo de estas últimas dos especies [10],[11]. Además, en este trabajo se propuso el uso de una mezcla inicial de 6 moles con fracciones mol de 0.17 y 0.83 para el AO y el H_2, respectivamente, basada en la estequiometría (Fig. 1).

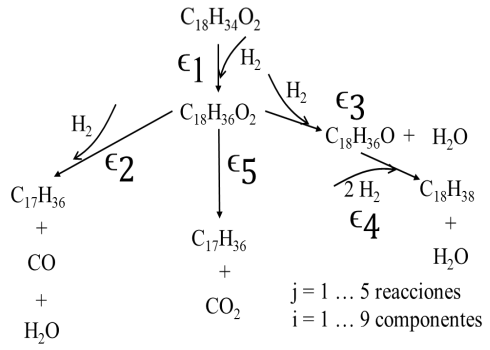


Fig. 1. Rutas de reacción para el HDT del AO.

B. Estimación de propiedades termodinámicas

Los grupos de contribución considerados para el método de MG se muestran en la Tabla 1, es oportuno mencionar que la simplicidad de las moléculas permite el uso del 1er y 2o orden de este método. Por otro lado, los grupos de contribución para el método JR son similares a los presentados en los de 1er orden para MG, a excepción de los del AO donde la instauración se expresa como 2(=CH-). La estimación de las propiedades se llevó a cabo mediante las ecuaciones correspondientes a cada método, ecuación (1) para el método de MG, la cual se truncó hasta la sumatoria de los grupos de segundo orden.

$$f(p)=\sum_{i,1} N_{i,1} C_{i,1}+\sum_{i,2} M_{i,2} D_{i,2} \qquad (1)$$

Tabla 1. Grupos de contribución para el método de MG para AOL, AES, OD, ODL y HD.

i-compuesto	Grupos de contribución MG	
	1er orden	*2o orden*
$C_{18}H_{34}O_2$	1(-CH_3), 14(-CH_2-), 1(-CH=CH-), 1(-COOH)	2(-CH_2-CHm=CHn; m,n=0...2)
$C_{18}H_{36}O_2$	1(-CH_3), 16(-CH_2-), 1(-COOH)	----
$C_{18}H_{38}$	2(-CH_3), 16(-CH_2-)	----
$C_{18}H_{36}O$	1(-CH_3), 16(-CH_2-), 1(O=CH-)	----
$C_{17}H_{36}$	2(-CH_3), 15(-CH_2-)	----

La ecuación (2) para el Cp^{GI} con el método de JR, donde c_1, c_2, c_3 y c_4 son los valores de los grupos de contribución y la ecuación (3) para el método de CDJ. Las propiedades estimadas son mostradas en la Tabla 2.

$$Cp^{GI}=\sum c_1-37.93+\sum(c_2+0.21)T+\sum\left(c_3-3.91\times10^{-4}\right)T^2$$
$$+\sum\left(c_4+2.06\times10^{-7}\right)T^3 \qquad (2)$$

$$\omega=\frac{0.3(0.2803+0.47898)\log Pc}{(1-Tb/Tc)\,(0.9803-0.5211\,Tb/Tc)}-1 \qquad (3)$$

Así mismo, las propiedades del CO, CO_2, H_2O y H_2, se obtuvieron de la literatura [8].

Tabla 2. Propiedades termodinámicas estimadas con los métodos MG, JR y CDJ para AOL, AES, OD, ODL y HD

i-compuesto	Propiedades termodinámicas estimadas con MG, JR y CDJ									
	Tc [K]	*Pc [bar]*	*Tb [K]*	*$\Delta H_i°$ [kJ/mol]*	*$\Delta G_i°$ [kJ/mol]*	*A*[1]	*B* [1]	*C/10³* [1]	*D/10⁷* [1]	*ω*
$C_{18}H_{34}O_2$	841.47	14.15	638.11	-648.90	-163.87	-23.06	1.78	-1.11	2.78	0.57
$C_{18}H_{36}O_2$	839.18	13.95	635.50	-760.13	-240.16	-8.87	1.76	-1.03	2.31	0.55
$C_{18}H_{38}$	742.70	13.57	572.92	-412.67	99.81	-13.47	1.71	-0.955	2.03	0.67
$C_{18}H_{36}O$	777.65	13.94	599.87	-501.01	-3.95	-2.07	1.69	-0.948	2.01	0.69
$C_{17}H_{36}$	729.94	14.17	560.47	-391.84	91.75	-12.57	1.62	-0.901	1.91	0.66

La ecuación formal para el cálculo de la energía libre de Gibbs de reacción [8],[9], se suele expresar por medio de la ecuación (4).

$$\Delta G_R = \Delta H_R° + \int_{T°}^{T} \Delta Cp^{GI} dT + T\frac{\Delta G° - \Delta H°}{T°} - T\int_{T°}^{T} \frac{\Delta Cp^{GI}}{T} dT \qquad (4)$$

Donde T° es la temperatura de referencia y los cambios de las propiedades son calculados por medio de la ecuación (5).

$$\Delta M = \sum_i \nu_i M \qquad (5)$$

Donde M es la propiedad termodinámica (i.e. ΔG) y ν_i es el coeficiente estequimétricos del componente i el cual puede ser expresado como $\nu_{i,j}$ para j-reacciones, o en su forma matricial **ν**, que forma una matriz de i-filas y j-columnas, en este contexto ΔM, es fácilmente representable para j-reacciones como **ΔM**.

La ecuación de PR se utilizó para el cálculo del factor de compresibilidad, Z y el posterior cálculo del vector de coeficientes de fugacidad para los i-compuestos, **ϕ**, ecuación (6), este procedimiento es auxiliado de la regla de mezclado de Van der Waals (MVdW), que es un algoritmo común para la obtención de los parámetros parciales de la ecuación de las ecuaciones cúbicas de estado [8], [9],[12].

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b_m}(Z-1) - \ln(Z-\beta) - q_{m,i} I \qquad (6)$$

Dónde Z es el factor de compresibilidad para gases e I se calcula para PR por medio de la ecuación (7).

$$I = \frac{1}{\delta - \eta} \ln \frac{Z + \delta\beta}{Z + \eta\beta} \qquad (7)$$

Con $\delta = 1 + \sqrt{2}$ y $\eta = 1 + \sqrt{2}$. Mientras que β, b_m y $q_{m,i}$ se definen por medio de MVdW.

Teniendo estas propiedades, la formulación problema de mínimos cuadrados se describe a continuación.

C. Formulación de la función objetivo

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, la formulación de la función objetivo, **F**, se basa en la minimización de la energía libre de Gibbs de reacción, la función objetivo $\mathbf{F_y}$, que en su forma vectorial (para j-reacciones) se expresa mediante la ecuación (8).

$$\mathbf{F_y(y)} = \frac{\Delta G}{R_{gi}T} + \ln\left(\frac{P}{P°}\boldsymbol{\phi}\right)' \times \boldsymbol{\nu} + \ln(\mathbf{y})' \times \boldsymbol{\nu} \qquad (8)$$

Donde ΔG es la energía libre de Gibbs para j-reacciones P° es la presión de referencia, **y** es un vector de fracciones mol para i-componentes y el apóstrofe, ‘, indica que el arreglo es traspuesto.

Así mismo, se introducen las coordenadas de reacción, ξ, para j-reacciones, por medio de la ecuación (9) donde $\mathbf{n_0}$ es un vector de moles iniciales de los i-componentes y $n_{0,T}$ es el número de moles totales iniciales.

$$\mathbf{F_\xi(\xi)} = \frac{1}{\left(n_{0,T} + \xi \times \mathbf{v_j'}\right)}\left(\mathbf{n_0} + \boldsymbol{\nu} \times \boldsymbol{\xi}\right) - \mathbf{y} \qquad (9)^1$$

Del mismo modo, se introducen dos restricciones debidas a la suma de las fracciones mol y al balance de masa en el sistema que se expresan por medio de (10) y (11), respectivamente.

$$F_{sy}(\mathbf{y}) = 1 - \sum \mathbf{y} = 0 \qquad (10)$$

$$F_{sm}(\mathbf{y}) = (\mathbf{n_0'} - n_T\,\mathbf{y}) \times \mathbf{m} = 0 \qquad (11)$$

Donde **m** es un vector que contiene las masas moleculares para los i-compuestos. Entonces, el problema de optimización no restrictiva toma la forma de la ecuación (12).

$$\min_{\mathbf{y},\xi} \|\mathbf{F}\|_2^2 = \min_{\mathbf{y},\xi} \left\|\langle \mathbf{F_y},\ \mathbf{F_\xi},\ F_{sy},\ F_{sm}\rangle\right\|_2^2 \qquad (12)$$

Este problema de optimización puede ser resuelto por el método de LM, sin embargo, requiere de valores iniciales cercanos a la solución con el objetivo de tener estimaciones confiables. Este tema se abordará con mayor profundidad en la siguiente sección.

D. Algoritmo de solución

El algoritmo propuesto para la estimación de **y** consiste en tomar un punto de un mallado de T y P, en este caso se toma T=800 K y P=1 bar, y estimar ξ para este punto. El procedimiento inicial se basa en generar un número aleatorio, siguiendo una distribución normal con promedio, $\bar{\xi} = \mathbf{0}$ y $\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{1}$ y por distribución uniforme con valores de mínimos, ξ_{min} y máximos, ξ_{max}, para ξ (e.g. **-1** y **1**), en donde el algoritmo guarda las posibles soluciones de ξ, ξ’, que cumplan con un criterio relacionado con **F**, esto es $\{\xi'\} \in \xi$: $\|\mathbf{F(\xi)}\|_2^2 <$ criterio. Iterativamente el criterio se modifica para la limitar la entrada de valores con $\|\mathbf{F(\xi)}\|_2^2$ mayores al criterio actualizado y los valores de esta norma se guardan en una variable $\mathbf{F_R}$, así mismo se modifican $\bar{\xi}$, **σ**, ξ_{min} y ξ_{max}, el valor de ξ cercano a la solución, ξ*, se toma por medio de $\xi^* = \xi'$: $\|\mathbf{F(\xi')}\|_2^2 \perp \mathbf{F_R}$. En este caso,

[1] para $Cp^{GI} = A + B\,T + C\,T^2 + D\,T^3$

el cálculo de **F** se tomó solo con la ecuación (9), ya que para el conjunto de ξ existe un conjunto de **y**. De tal forma que disminuyera el tiempo de cómputo, pues los algoritmos basados en números aleatorios tienden a exigir tiempos de cómputo altos. Este algoritmo se esquematiza mediante la Fig. 2.

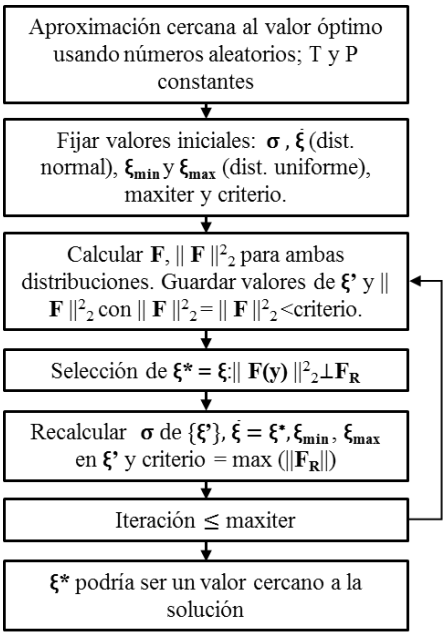


Fig. 2. Algoritmo propuesto para primera estimación de y para i-componentes.

Los valores contenidos ξ^* se utiliza como valor inicial en el método de LM para la estimación de **y** y ξ. Así, se sigue un proceso iterativo que es común para cálculos termodinámicos, en el cual se considera inicialmente gases ideales, es decir $\phi = 1$, los datos resultantes son reingresados al método de LM haciendo uso de PR, en donde se obtiene el conjunto de **y** para el conjunto de T y P que minimice **F** para gases reales. Este procedimiento se esquematiza en la Fig. 3. Del mismo modo, para mejorar la eficiencia del proceso iterativo se utilizó la matriz jacobiana de **F**, la cual se define por medio de las ecuaciones (13) a (21).

$$\mathbf{J}=\begin{bmatrix} \partial \mathbf{F}_y/\partial \mathbf{y} & \partial \mathbf{F}_y/\partial \xi \\ \partial \mathbf{F}_\xi/\partial \mathbf{y} & \partial \mathbf{F}_\xi/\partial \xi \\ \partial \mathbf{F}_{sy}/\partial \mathbf{y} & \partial \mathbf{F}_{sy}/\partial \xi \\ \partial \mathbf{F}_{sm}/\partial \mathbf{y} & \partial \mathbf{F}_{sm}/\partial \xi \end{bmatrix} \tag{13}$$

Donde,

$$\frac{\partial \mathbf{F}_y}{\partial \mathbf{y}}=\begin{bmatrix} \frac{v_{11}}{y_1} & \cdots & \frac{v_{11}}{y_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{v_{1m}}{y_1} & \cdots & \frac{v_{nm}}{y_n} \end{bmatrix} \tag{14}$$

$$\frac{\partial \mathbf{F}_y}{\partial \xi}=\begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix} \tag{15}$$

$$\frac{\partial \mathbf{F}_\xi}{\partial \mathbf{y}}=-\mathbf{I} \tag{16}$$

$$\frac{\partial \mathbf{F}_\xi}{\partial \xi}=\begin{bmatrix} \frac{n_T\, v_{11}-n_T y_1 v_1}{v_1^2} & \cdots & \frac{n_T\, v_{1m}-n_T y_1 v_m}{v_m^2} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{n_T\, v_{n1}-n_T y_n v_1}{v_1^2} & \cdots & \frac{n_T\, v_{nm}-n_T y_n^* v_m}{v_m^2} \end{bmatrix} \tag{17}$$

$$\partial \mathbf{F}_{sy}/\partial \mathbf{y} = [-1 \quad \cdots \quad -1] \tag{18}$$

$$\partial \mathbf{F}_{sy}/\partial \xi = -\sum_i \frac{\partial \mathbf{F}_\xi}{\partial \xi} \tag{19}$$

$$\partial \mathbf{F}_{sm}/\partial \mathbf{y} = -n_T\, \mathbf{y'} \cdot \mathbf{m'} \tag{20}$$

$$\partial \mathbf{F}_{sy}/\partial \xi = -\mathbf{m'} \times \frac{\partial \mathbf{F}_\xi}{\partial \xi} \tag{21}$$

Donde **I** define a la matriz identidad y $n_T = n_{0,T} + \xi \times \mathbf{v}_j'$, de acuerdo con la definición de y_i en términos de ξ.

De las ecuaciones (14) y (17) se observa la posible indeterminación de la matriz cuando $y_i = 0$ ó $v_j = 0$, estas indeterminaciones se pueden evitar aplicando la regla de L'hopital de la cual se obtiene que el $\lim_{v_j \to 0} (\partial \mathbf{F}_\xi/\partial \xi) = 0$, cuando $y_i = 0$. Por otro lado, cuando $y_i \neq 0$ y $v_j = 0$, todos los componentes de la columna j de (17) se calculan con $y' \cdot v_{i,j}$.

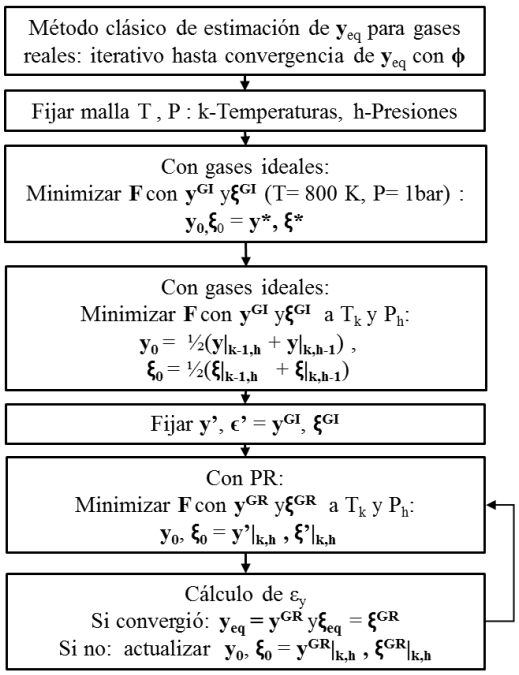


Fig. 3. Algoritmo clásico modificado para cálculo de composición al equilibrio con gases reales a partir de composiciones de gases ideales en malla de P y T.

Así mismo, al utilizar el método de LM con la función lsqnonlin de Matlab no es posible poner restricciones, por lo que se introdujeron funciones a trozos en el modelo, e.g. no se pueden acotar los valores de **y**, por lo que se recurrió al cambio de dirección dada por el jacobiano, tal como se describe en (22).

$$J=\begin{cases} y_i \in y: 0<y_i<1 \rightarrow J=J \\ y_i \in y: y_i<0 \vee y_i>1 \quad \rightarrow J_{m\times i}=-J_{m\times i} \\ y_i \in y: y_i=0 \vee y_i=1 \rightarrow J_{m\times i}=0 \end{cases} \tag{22}$$

De este modo la ejecución del algoritmo se llevó a cabo en donde se obtuvieron los resultados que se muestran en la siguiente sección.

III. Resultados

El modelo anterior fue ejecutado para analizar la red de reacciones presente en el HDT de AOL. Los problemas asociados al modelo matemático son debidos a que a T = 551 K la ΔG^{GI} de la reacción j = 3, que corresponde a la hidrogenación (HN) de ODL toma valores positivos, como se observa en la Fig. 4, por lo cual, en los rangos inferiores, se realizó un ajuste a ξ_3 y ξ_4, ya que la reacción 4 es secuencial a la reacción 3. En este ajuste se propuso que si $\Delta G^{GI}_3 > 0$, ξ_3 y $\xi_4 = 0$, se considera que al no tener ODL, ni OD en los moles iniciales no puede haber $\xi < 0$. Por otro lado, los tiempos de cómputo fueron largos usando un procesador AMD A10 4655M ocupando un promedio del 40% de la velocidad de procesador y con un recurso de 624 MB de RAM, de tal forma que los cálculos con gas ideal tardaron 51,328 s y los de gas real 28,988 s, sin embargo, esto es debido a que se utilizó una tolerancia de paso de 1×10^{-38} y 1×10^{-12}, respectivamente, lo cual puede resolverse modificando este parámetro de tolerancia.

A. *Energías libres de Gibbs para las rutas de reacción*

Los resultados de la energía libre de Gibbs (Fig. 4) muestran que la reacción de HN de AES presentó mayores limitantes por las condiciones de T y P, esto se debe a que los ΔG^{GR}_R son muy cercanos a 0, por lo que la HN de AES es una de las reacciones que limita en mayor manera la formación de OD. Así, intencionalmente se agrega un plano $\Delta G^{GR}_R = 0$ (color gris claro) en el cual se observa la limitación de esta reacción debida a ΔG^{GR}_R, de tal forma que los valores que se encuentran debajo son los que tendrían factibilidad termodinámica. Además, se aprecian los puntos de pliegue en los que $\Delta G^{GR}_{R,3}$ cambia de valor negativo a positivo, este efecto no se debe a la presión, pues ν_3 es 0, sino a los valores de los ϕ de los reactivos.

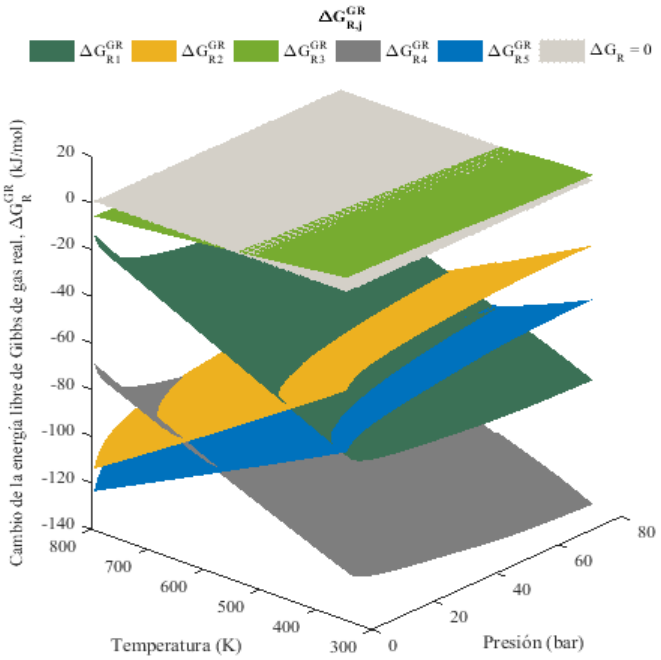


Fig. 4. Energía libre de Gibbs para las reacciones presentes en el HDT.

Por otro lado, las demás reacciones presentan valores de $\Delta G^{GR}_R < -14$ kJ/mol, Así mismo, se observa que las DCX y DCN de AES presenta semejanza en su comportamiento con T, P e intersectan a la superficie formada por la ΔG^{GR}_R de la reacción de HDO a T altas y P bajas, lo que podría formar un pliegue en la supercfie de la fracción mol para HD y OD.

B. *Fracción mol al equilibrio*

Las fracciones mol al equilibrio de OD estimadas en el rango de T y P se muestran en la Fig. 5, no se grafican los resultados para los valores en los que no hay presencia de OD en el sistema. Así, se observa que la presencia de OD a P bajas y T altas es pequeña. Esto se puede correlacionar con la Fig. 4, en donde se observa que, a estas condiciones los valores de $\Delta G^{GR}_{R,4}$ son mayores a los observados en las reacciones en las que se forma HD. Así mismo, en la Fig. 5 observa que conforme la $\Delta G^{GR}_{R,3}$ llega a sus puntos de pliegue, la fracción mol de OD tiende a ser mayor, esto confirma que la limitante para la formación de OD es la HN del AES.

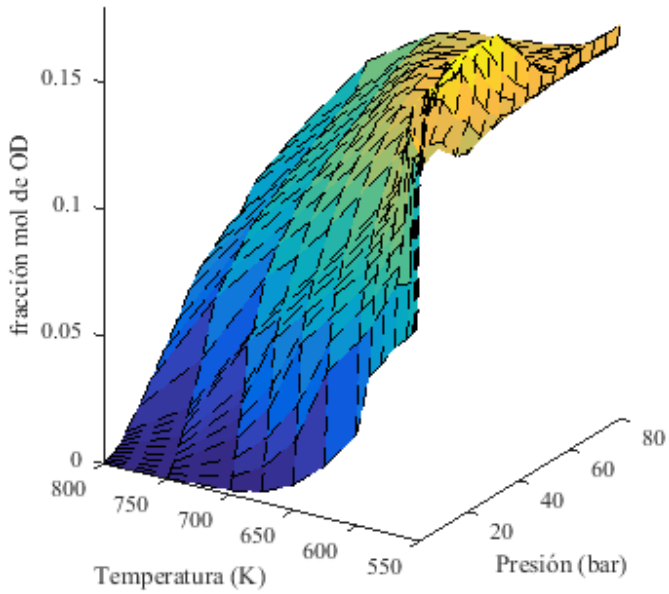


Fig. 5. Fracción mol al equilibrio de OD en función de la temperatura y presión.

En la Fig. 6, se muestran las fracciones mol de HD, en donde se observa que a temperaturas menores a los 550 K y en todo el rango de presiones la fracción mol de HD se mantiene prácticamente constante. Este comportamiento también es comparable con la Fig. 4, en donde se observa que conforme la presión aumenta, las ΔG^{GR}_R no perciben cambios sustanciales con la P, hasta que la reacción de HN se hace posible. Este comportamiento puede contrastarse por medio de la Fig. 7, donde se muestra el comportamiento del término $\ln\left(\frac{P}{P^\circ}\phi\right)' \times \nu$ de la ecuación (8) con la T y P, donde se muestra que los cambios principales con la presión y el coeficiente de fugacidad suceden en presiones bajas y temperaturas bajas.

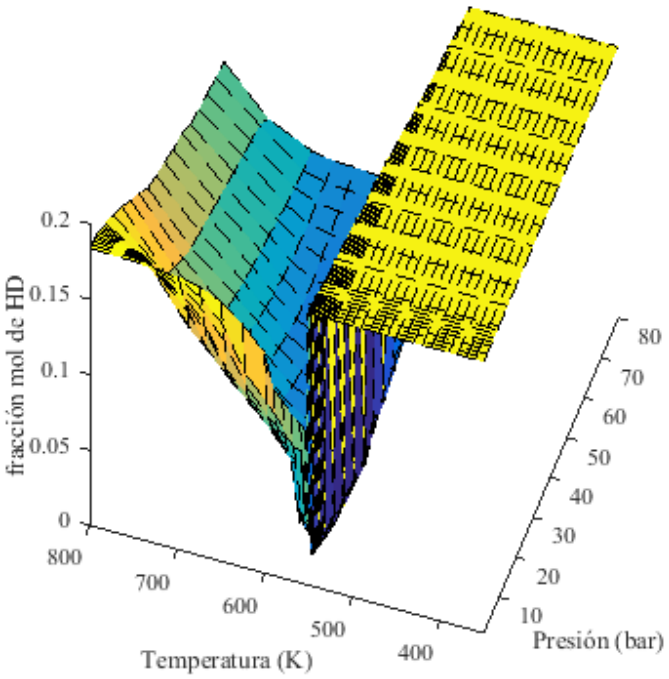


Fig. 6. Fracción mol al equilibrio de HD en función de la temperatura y presión.

Además, considerando la Fig. 7 permite contrastar los efectos de este término con la ΔG^{GR}_{R} de la reacción 3, pues se observa que este empieza a tomar valores negativos a P altas, de tal forma que aumenta la factibilidad termodinámica de esta reacción. Estos resultados contrastan con los obtenidos por Tazli et al. [6], donde se obtiene la formación de OD a partir de los 373 K, en mayores cantidades en comparación a lo obtenido de HD. Esto se debe principalmente al modelo aplicado, debido a que se plantea la minimización de la energía libre de Gibbs sin restricciones estequiométricas. Por otro lado, la molécula modelo usada por Zamora et al. [10] es la trioleína, en donde se planteó que la HDO es paso directo de la HDO de AES. Sin embargo, se sigue la tendencia observada en este trabajo con los efectos de la P.

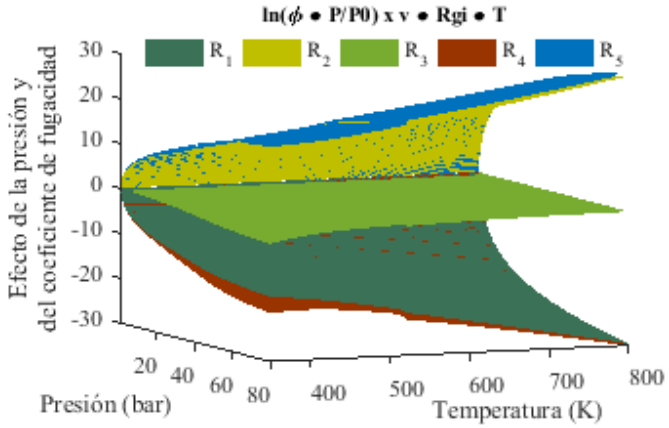


Fig. 7. Efecto de la presión y de phi en el sistema.

Por otro lado, en los resultados obtenidos para las fracciones mol de AO y AES, se obtuvo que se mantienen muy cercanas a cero en todo el rango de presión y temperatura, dando órdenes de magnitud menores a 1×10^{-11} y 1×10^{-9}, respectivamente, y fracciones mol de H_2 con valores de entre 0.5 y 0.66. Además, con este procedimiento el residual de la restricción dada por la ecuación (10) y (11) tuvieron como máximo valores absolutos de 3.3×10^{-7} y de 1.49, respectivamente, lo cual da confiabilidad al algoritmo.

C. Condiciones de T y P que favorecen la HDO

Las coordenadas de reacción son de utilidad para analizar la termodinámica de sistemas reaccionantes en los que el número de productos es mayor al número de reacciones, pues el número de variables a manipular es menor. En este contexto, se plantea el término de selectividad termodinámica de reacción, S_{TR}, la cual se define como la relación de la coordenada de reacción de la reacción de interés entre la coordenada de reacción de todas las reacciones presentes en la ruta de reacción. Así, los valores en los cuales se favorece la reacción de HDO se observan en la Fig. 8. De acuerdo con los datos de esta Figura, el punto de T y P que favorece a la reacción de HDO estudiada, son 625 K y 45 bar, que corresponden a un valor de S_{TR} = 0.128 y una ξ_4 = 0.291. Mientras que a condiciones de P atmosférica este valor corresponde a T = 590 K. Además, dado que estas condiciones favorecen la producción de OD, se disminuyen la producción de HD y con ello la formación de CO y CO_2 como subproductos de reacción.

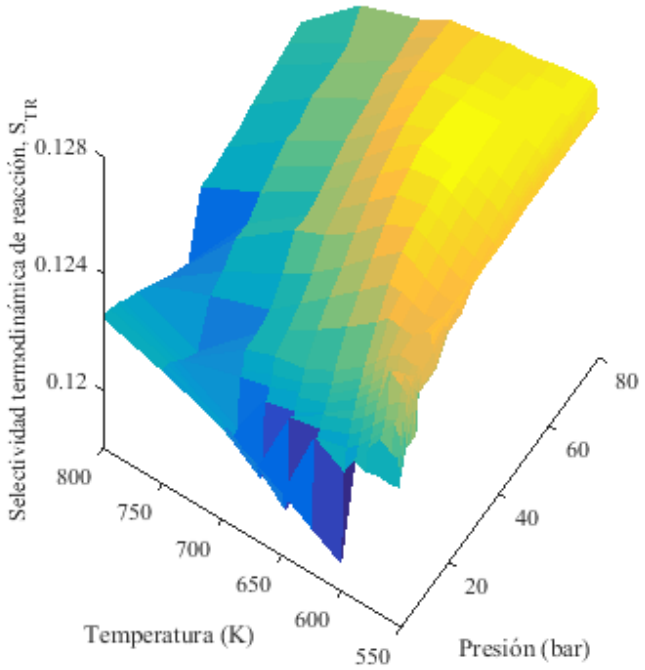


Fig. 8. Selectividad Termodinámica de reacción para la reacción de HDO de ODL.

IV. Conclusiones

La formación de OD no es posible termodinámicamente hasta que la hidrogenación de ácido esteárico para formar octadecanal sea factible, es decir, con cambios de energía libre de Gibbs negativos. Se sabe que la HDO de octadecanal es la que produce OD. En este contexto, las condiciones de T y P pueden ser utilizadas para el planteamiento de sistemas cinéticos

que beneficien la formación de OD, además de determinar el rendimiento con las composiciones esperadas al equilibrio. Del mismo modo, se sabe que los productos esperados en el HDT de aceites son parafinas del orden de 17 a 18 carbonos, en donde se ha discutido que a temperaturas moderadas existe un mayor rendimiento de las mismas. A temperaturas superiores a 550 K el producto de reacción con mayor cantidad al equilibrio sería octadecano. Mientras que a temperaturas inferiores el producto con mayor presencia sería heptadecano, esto podría presentar una condición favorable, pues se requeriría menor carga térmica para la formación de este último. Sin embargo, este es un tema que requiere un mayor análisis, pues se tendría que evaluar la formación de CO_2 y CO como subproductos de reacción. Además, posterior al HDT se requeriría la isomerización de los compuestos resultantes con el objetivo de reducir el número de cetanos y con ello el punto de congelamiento del DV. Esto requiere un análisis termodinámico más exhaustivo que considere la formación de isómeros. De tal forma que las propiedades termodinámicas de las isoparafinas sean realizadas con el método de Marrero-Gani, pues este método permite diferenciar entre isoparafinas y parafinas lineales. Por último, este algoritmo ofrece una buena alternativa para los métodos de minimización de la energía libre Gibbs, pues considera la estequiometría de las rutas de reacción y al mismo tiempo el balance de masa en el sistema, con tiempos de cómputo congruentes para este tipo de estimaciones, considerando que se usaron 49 puntos de temperatura y 21 puntos de presión, lo que resulta en 1,029 regresiones para gas ideal y aproximadamente 12,348 regresiones para gas real.

Reconocimientos

J.F. Durán Pérez y E.G. Zamora Rodea agradecen al CONACyT por las becas otorgadas durante la realización de sus estudios en el Posgrado de Ingeniería de Procesos en la UAM-Azcapotzalco.

Referencias

[1] Lestari, S, et al., “Transforming triglycerides and fatti acids into biofuels”, Chemistry & Sustainability (ChemSusChem), 2009, vol. 2, 1109-1119.

[2] Sotelo-Boyás, R, Trejo-Zárraga, F and F, Hernández-Loyo, Hydroconversion of triglycerides into green liquid Fuels, in Hydrogenation, I Karamé, London: IntechOpen, 2012.

[3] Marrero, J and Gani, R., “Group-contribution based estimation of pure component properties”, Fluid Phase Equilibria, 2001, pp. 183-208.

[4] Joback, K and Reid, R., “Estimation of pure-component properties from group-contributions”, Chemical Engineering Communications, 1987, vol. 57, pp. 233-243.

[5] Chen, D, Dinivahi, M and Jeng, C., “New acentric factor correlation based on Antoine equation”, Industrial & Engineering Chemistry Research, 1993, vol. 32, pp. 241-244.

[6] Tazli, M, et al., “Thermodynamic equilibrium analysis of triolein hydrodeoxygenation for green diesel production”, Procedia Engineering, 2016, vol. 148, pp. 1369-1376.

[7] Wang, K, et al., “Thermodynamic analysis of syngas generation from biomass using chemical looping gasification method”, Hydrogen Energy, 2015, In press.

[8] Smith, J. M, Van Ness, H. C and Abbot, M. M. Introducción a la termodinámica en ingeniería química. Ciudad de México: McGraw-Hill, 2007.

[9] Keszei, Ernô, Equilibria of chemical reactions. Chemical thermodynamics: an introduction. Berlin: Springer, 2012, pp. 209-225.

[10] Zamora, E, et al., “Actividad y selectividad de catalizadores de Pt soportados en PILC-Zr en la hidrodesoxigenación de aceites vegetales en diésel verde”. Huatulco, México: AMIDIQ, 2019. Congreso de la AMIDIQ.

[11] Toba, M, et al., “Hydrodeoxigenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts”. Catalysis Today, 2011, vol. 164, pp. 533-537.

[12] Tang, H and Kitagawa, K., “Supercritical water gasification of biomass: thermodynamic analysis with direct Gibbs free energy minimization”, Chemical Engineering Journal, 2005, vol. 106, pp. 261-267.

Efecto del catión pilareante en la hidrodeoxigenación de ácido oléico en la obtención de diésel verde

E.G. Zamora Rodea, J.F. Durán Pérez, J.C. García Martínez, M.M. González Brambila, J.A. Colín-Luna
Departamento de Energía, Área de Análisis de Procesos,
Universidad Autónoma Metropolitana-Azc
Azcapotzalco, CDMX, México
jacl@azc.uam.mx

S. Núñez Correa
Facultad de Ciencias Químicas,
Universidad Veracruzana Campus Coatzacoalcos
Coatzacoalcos, Veracruz, México
sarnunez@uv.mx

A.K. Medina Mendoza
Departamento de CBI
Universidad Autónoma Metropolitana-Azc
Azcapotzalco, CDMX, México
ak.medinamendoza@gmail.com.mx

C. R. Tapia Medina
Departamento de Energía, Área de Procesos de la Industria Química
Universidad Autónoma Metropolitana-Azc
Azcapotzalco, CDMX, México
ctapia@azc.uam.mx

***Resumen*—Los problemas medio ambientales y sociales generados por el uso excesivo de combustibles fósiles ha generado la búsqueda de fuentes de energía renovables, tal es el caso de: la energía solar, eólica, geotérmica, mareomotriz y la energía a partir de la biomasa. Esta última, se ha convertido en una materia prima interesante para elaborar productos de alto valor agregado o bien para su transformación en combustibles. Dentro de la biomasa disponible para la obtención de biocombustibles líquidos empleados en automotores se encuentran las grasas animales y aceites vegetales. Los componentes principales de las grasas y aceites vegetales son los triglicéridos (TG) y ácidos grasos libres (AGL) los cuales pueden transformarse mediante procesos químicos tales como: transesterificación para la obtención de biodiesel e hidrodesoxigenación (HDO) para formar hidrocarburos C15-C18, denominados como diésel verde (DV). En el presente trabajo, se probaron catalizadores de Pt soportados en arcillas pilareadas con Zr y Ga en la producción de DV a partir de ácido oleico (AO), empleando 3 MPa de H_2 y temperaturas de 523 o 573 K. La actividad y selectividad de estos catalizadores se correlacionó con el tipo de catión pilareante y la alta dispersión del metal en el soporte. De acuerdo con los resultados de reacción, la fase activa propicia sitios de hidrogenación e HDO, mientras que el catión pilareante, propicia el rompimiento de estas moléculas con apreciables diferencias en selectividad. Dentro de las especies obtenidas se encontraron principalmente hidrocarburos alifáticos con una longitud de cadena de átomos de carbono de C16 a C18 (están dentro del rango del DV) y compuestos oxigenados, tal es el caso de octadecanal, octadecano, metil estearato y metil oleato. A partir de la evolución de los productos de reacción se propuso un esquema de reacción empleando estos catalizadores.**

Keywords—Diésel verde, hidrodesoxigenación, catión pilareante, ácido oleico.

I. Introducción

Hacia el logro de la seguridad energética y la protección del medio ambiente, ha habido un esfuerzo consciente, en todo el mundo, para utilizar los recursos renovables en la generación de energía y combustibles. Entre los conocidos, la biomasa es el único recurso renovable que proporciona combustibles para el transporte. Si bien es imposible cumplir con todos los requisitos del transporte solo con biomasa, la sustitución de una parte del combustible con biocombustibles tendrá un impacto positivo en el medio ambiente y en la reducción de la factura de importación de petróleo.

Dentro de la biomasa disponible para su transformación a biocombustibles se encuentran las grasas animales y aceites vegetales compuestos por TG y AGL. A diferencia de otras fuentes de biomasa, los aceites vegetales son menos complejos y se caracterizan por una composición química bastante uniforme (grupos carboxilo). Por lo tanto, el diseño del catalizador para un producto selectivo es más fácil para los TG y AGL que para la biomasa lignocelulósica.

El componente principal de los aceites vegetales son los AGL con 16-18 átomos de carbono. Estos carbonos presentan estructuras similares a las de los hidrocarburos de la gama diésel del destilado medio y, por lo tanto, sería una fuente ideal para el combustible automotriz. Sin embargo, no se pueden emplear directamente en un motor a diésel por lo cual existen diferentes procesos químicos para transformarlos a combustibles. Por ejemplo, las reacciones de esterificación para la obtención de biodiesel, el craqueo térmico y el hidrotratamiento (HDT) para la producción de DV [1-4]. El proceso de HDT involucra la movilización de oxígeno a través de la introducción de hidrógeno en las moléculas de AGL o TG, ya sea utilizando catalizador metálico o catalizadores de óxido [4]. Se pueden presentar varias rutas: la ruta de la HDO, en la que al reaccionar con H_2 se produce un hidrocarburo con el mismo número de átomos de carbono que la cadena de ácidos grasos y dos moles de agua; la vía de la descarboxilación (DCO_2,) que produce un hidrocarburo con un átomo de carbono menos que la cadena de ácido graso y un mol de CO_2; y la ruta de descarbonilación (DCO) que también produce un hidrocarburo con un átomo de carbono menos, así como un mol de CO y agua [5].

Las condiciones de presión y temperatura para la reacción de HDO de AGL y TG han sido estudiadas por Azizan et al [6]. El

estudio reveló que, termodinámicamente, la proporción molar de alimentación óptima de H_2 a trioleína es de 5:1, a temperaturas mayores a 523 K y la presión de 7 MPa produce una gran cantidad de productos dentro del rango de DV.

El tratamiento con H_2 de TG utiliza dos tipos de catalizadores: (1) catalizadores de metales nobles, como Pd, Pt, etc. y (2) metales de transición tales como Ni, Mo, Co, W. Estos catalizadores utilizan Al_2O_3, carbón activado, arcillas pilareadas, zeolitas, etc., como soportes [6-8].

En el presente trabajo, se comparó el efecto de catalizadores de arcilla pilareada con cationes de circonio y galio impregnados con platino (1% en peso) en la reacción de HDO del AO. La reacción se llevó a cabo en un reactor por lotes a alta presión, para una mezcla formada por el AO, dodecano como solvente y 10% peso de catalizador a una temperatura de 523 y 573K a una presión de H_2 de 3 MPa. El reactor se operó a una velocidad de agitación de 1500 rpm durante 6 h de reacción.

II. Procedimiento Experimental

A. *Sintesis y caracterizacion de los soportes y catalizadores de Pt*

Las arcillas pilareadas se sintetizaron de acuerdo con el procedimiento modificado por Colín-Luna et al. [9]. En este caso 10 g de bentonita (montmornillonita, Mt) se preexpande en una solución acetona-agua hasta dispersarla en todo el volumen. Previo al pilareo se prepararon dos soluciones oligoméricas (SOL), la primera se realizó empleando cloruro de circonilo (Sigma-Aldrich) 1 M, la segunda se obtuvo mezclando una solución de Ga $(NO_3)_3$ (Sigma-Aldrich) manteniendo una relación molar OH/Ga de 2:1 con una solución 0.1 M de NaOH, manteniendo una velocidad de mezclado de 0.01 mL/min, bajo agitación vigorosa [8-9]. Ambas soluciones oligoméricas se realizaron a temperatura ambiente. Posteriormente, se adicionó a cada una de las soluciones por goteo lento y agitación vigorosa a una temperatura de 313 K por 4 h. Finalmente, las arcillas se filtraron, se lavaron hasta la remoción total de cloruros o nitratos y se dejaron secar a temperatura ambiente por 24 h. Se calcinaron hasta 823 K mediante calentamiento lento. Se impregnó 1% peso de Pt con 5 g del soporte Zr-PILC y Ga-PILC, por el método de impregnación en estado sólido. Se empleó acetilacetonato Platino (II) (Sigma Aldrich) como sal precursora en ambos casos [9]. Los soportes y los catalizadores de Pt soportados en arcillas pilareadas fueron caracterizados tanto textural como estructuralmente por diferentes técnicas de análisis. Se empleó difracción de rayos X, para determinar la estructura característica de una arcilla pilareada y se analizó texturalmente por medio de fisisorción de N_2 para determinar su área específica, volumen y tamaño de poro [10].

B. *Evauación catalitica*

Las reacciones de HDO del AO (Sigma-Aldrich, 90%) se realizó en un reactor por lotes de alta presión (Parr Instruments) equipado con agitador de propela y mantilla de calentamiento. Inicialmente, el reactor se cargó empleando 50 ml de n-dodecano, 2.5 g de AO y 10 % en peso de catalizador (Pt/ Zr-PILC y Pt/ Ga-PILC) y por último, se cerró herméticamente. Después se llevó al reactor a la temperatura de operación de 523 o 573 K. La temperatura del reactor fue controlada por un controlador de temperatura PID con una precisión de ± 1 K. una vez alcanzada la temperatura de operación se presurizó el sistema a 30 MPa de H_2. La mezcla de reacción se agitó continuamente a 1500 rpm.

Para el análisis de las muestras líquidas, se realizó un análisis rápido a través de la técnica de espectroscopia de infrarrojo. Para este análisis se utilizó un espectrofotómetro de IR marca Perkin Elmer modelo FRONTIER con un accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR, del acrónimo en inglés) a una resolución espectral de 4 cm^{-1}, en un rango espectral de 4000 – 600 cm^{-1} y 50 scans.

Además, se utilizó la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS), empleando un cromatógrafo de la marca Perkin Elmer Clarus 580 y un espectrómetro de masas Clarus SQ 8 S. La columna empleada para realizar dicho análisis fue una Elite-Wax (Crossbond Carbowax-PEG), Perkin-Elmer, con una longitud de 30 m y un diámetro interno de 0.32 mm. La temperatura en el inyector fue de 498 K y una rampa de calentamiento en el horno de 433 a 503 K. El gas de acarreo empleado fue helio (He) con un flujo constante de 1 ml/ min [11].

III. Resultados

A. *Sintesis y caracterizacion de los soportes y catalizadores de Pt*

En la Tabla 1, se muestran los resultados de los análisis estructurales por DRX y texturales por Fisisorción de N_2 de los soportes y de las muestras impregnadas con Pt, Pt/Zr-PILC y Pt/Ga-PILC.Los resultados de DRX para la Zr-PILC presenta un corrimiento del pico principal d (001) hacia la izquierda en la posición 2θ igual a 4.5°. Este corrimiento es debido a un aumento en el espacio interlaminar de la PILC indicando que los cationes de Zr se incorporaron a la arcilla. La distancia interplanar, calculada a través de la Ley de Bragg es igual a 1.8 nm mayor al estimado para la arcilla sin modificar (0.97 nm). Para el caso de la Ga-PILC, se observa una serie de picos semejantes a los encontrados para la Zr-PILC. En particular, el pico principal aparece a una posición 2θ igual a 7.5° Este pico es ancho y de baja intensidad, sugiriendo que durante la síntesis hubo un re-arreglo de las láminas del tipo casa de naipes, reportado por Kloprogge et al. [8]. Por lo que se esperaría una disminución en el espaciamiento interlaminar.

Tabla 1. Propiedades texturales de soportes antes y después de la impregnación de Pt

Material	2θ d(001)[a]	d001 (nm)[b]	S_{BET} (m^2/g)[c]	V_P (cm^3/g)[d]	d_P (nm)[e]
Bentonita	9.2	0.98	10	0.09	0.97
Zr-PILC	4.5	1.8	240	0.19	3.87
Ga-PILC	7.45	1.18	23	0.26	3.77
Pt/Zr-PILC	5.4	1.64	191.7	0.19	3.88
Pt/Ga-PILC	7.3	1.2	27.9	0.26	3.84

[a]2θ: posición en 2θ de la reflexión basal d(001); [b]d001: distancia interplanar; [c]SBET: área BET; [d]VP: Volumen de poro; [e]dP: diámetro de poro.

De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla anterior, se observa que el soporte de Zr-PILC presentó un área superficial de 240 m^2/g, mientras que para el caso del soporte con cationes de galio el área es de 23 m^2/g y arcilla original 10 m^2/g. Se puede ver que la modificación para Zr-PILC fue satisfactoria ya que el área superficial aumentó casi 20 veces en relación con la bentonita sin modificar. Por otro lado, para el soporte Ga-PILC se presentó un aumento de área mínimo de 2 veces el área original de la arcilla. Para el caso de los soportes con la fase activa de Pt, el área para Zr-PILC se observa una disminución de área que es 191.7 m^2/g, es menor con respecto al soporte, esta disminución se debe a la impregnación de la fase activa. Para Pt/Ga-PILC tenemos un área de 27.9 m^2/g.

B. Evauación catalitica

En la Figura 1 se muestran los espectros de IR de los sistemas: AO-dodecano (Figura 1a) antes de reacción, la muestra líquida obtenida después de la reacción (HDO LIQ, Figura 1 b), sólido blanco obtenido después de la reacción (Figura 1 c) y el espectro del ácido esteárico (ACES, Figura 4.5 d). En estos espectros, se pueden observar en la región de 3200 a 2800 cm^{-1} bandas en de estiramiento C-H características de hidrocarburos alifáticos, específicamente grupos metilo (CH3-) y metileno (-CH2-), mientras que en la banda de 1460 y 1380 cm^{-1} corresponde a vibraciones de deformación de los grupos (CH3-) y (-CH2-) respectivamente. Además, en la banda de 720 cm-1 corresponde al grupo -(CH2)n con n ≥4 típica para hidrocarburos de cadena larga. Mientras que la banda característica del grupo carbonilo (C=O) la cual se encuentra en los 1700 cm-1, esto último nos da información de la presencia de un ácido carboxílico proveniente del AO. Después de reacción el espectro de la Figura 1 b se puede ver una disminución en la intensidad de esta banda debido a la remoción del oxígeno. El espectro de la Figura 1c (sólido blanco) correspondería también al ácido esteárico (Figura 1 d), lo cual indica que la reacción favorece la hidrogenación de las instauraciones presentes en el AO.

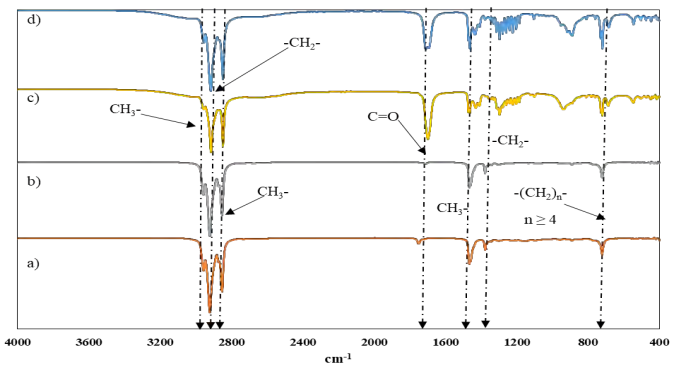


Figura 1. Espectros de IR de: a) AO-Dodecano, b) Producto de reacción líquido, c) ácido esteárico, d) Sólido obtenido de la reacción.

En la Figura 2 se encuentran las distribuciones de productos obtenidos para la HDO de AO a 523 o 573 K y 3 MPa de H_2. En la cual se puede apreciar que para los soportes Zr-PILC y Ga-PILC a ambas temperaturas se obtuvieron los hidrocarburos alifáticos n-decano, n-undecano y n-tridecano (C10, C11 y C13). Lo cual estaría relacionado con las propiedades hidrogenantes e hidrocraqueantes de estos materiales, debido a su acidez moderada y presencia de sitios ácidos del tipo Brönsted. Además, se encontró la presencia de algunos compuestos oxigenados, tal es el caso de metil estearato (ME) en una proporción menor al 20 % para el soporte Zr-PILC a 523 K y al aumentar la temperatura hasta 573 K se puede apreciar que la presencia de ME es menor al 10 %. La presencia del ME indica que este tipo de materiales favorecen la formación de metanol debida por la reducción del CO a CH_3OH, lo cual se considera una reacción del tipo Fischer-Tropsch. Esto último es diferente a lo observado en otros soportes por ejemplo zeolitas donde el CO no se reduce a metanol.

Para el caso del soporte Ga-PILC se puede observar que a la temperatura de 573 K se favorece la formación de ME alrededor del 8%, mientras que para C11 y C13 se mantienen en un rango de abundancia del 40 y 50 %, respectivamente, por lo cual el efecto de la temperatura solo está en términos de la formación del ME. Además, el soporte Ga-PILC a pesar de su área específica (Tabla 1) presenta un área nueve veces menor que la Zr-PILC, favorece la producción de productos hidrocraqueados, tal es el caso de C11, C13 y una proporción de ME lo cual se puede relacionar con un mayor carácter ácido con respecto la arcilla modificada con circonio.

Por otro lado, la distribución de productos para la HDO de AO empleando los catalizadores Pt/Zr-PILC y Pt/Ga-PILC es diferente con respecto a los soportes ya que al incorporar el Pt se aprecia la formación de hidrocarburos alifáticos de cadena de C16 a C18 y un incremento en la formación de productos oxigenados tal es el caso de alcoholes, aldehídos y metil esteres. Lo cual es un indicativo que el metal y el soporte en conjunto presentan propiedades hidrogenantes, hidrodesoxigenantes e hidrocraqueantes.

El análisis por espectrometría de masas indica que los productos alifáticos obtenidos son: n-hexadecano (C_{16}), n-heptadecano (C_{17}) y n-octadecano (C_{18}). Mientras que para el caso de compuestos con presencia de oxígeno en su estructura se encuentranel ME, metil oleato (MO), octadecanol (ODOL) y

octadecanal (ODL). Al utilizar el catalizador Pt/Zr-PILC a 523 K se favoreció la vía de la HDO ya que el producto con mayor abundancia es C18 con el 45 %, en esta vía el oxígeno presente en el ácido carboxílico es removido formando el hidrocarburo alifático en este caso C18 y agua.

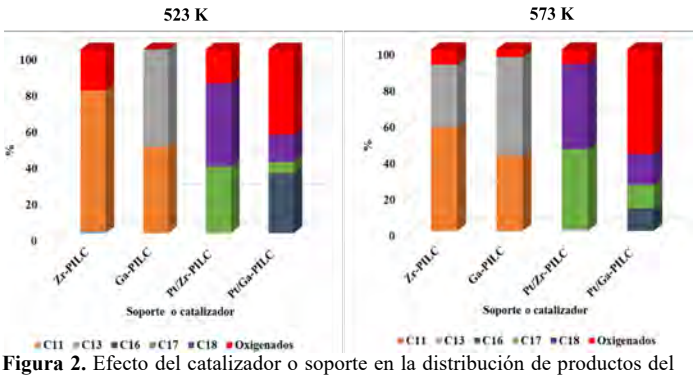


Figura 2. Efecto del catalizador o soporte en la distribución de productos del AO a 3 MPa de H_2.

En la Figura 3 se puede ver que el catalizador Pt/Zr-PILC presentó la mejor conversión (33.7 %), así mismo su selectividad a compuestos dentro del rango del DV principalmente C17 y C18 fue de 57 % y 82 % respectivamente, además, la concentración de compuestos en el rango de C10, C11, C13 y C16 es nula lo cual exhibe el carácter hidrodesoxigenante al utilizar este catalizador. Mientras que, para el catalizador Pt/Ga-PILC presentó una conversión del 15.7 %, selectividades del 48.5 % para C16, 17.3 % para C18 y 6.5 % para C17 lo cual indica que las propiedades hidrocraqueantes de este catalizador son mayores con respecto al de soporte intercalado con cationes de circonio.

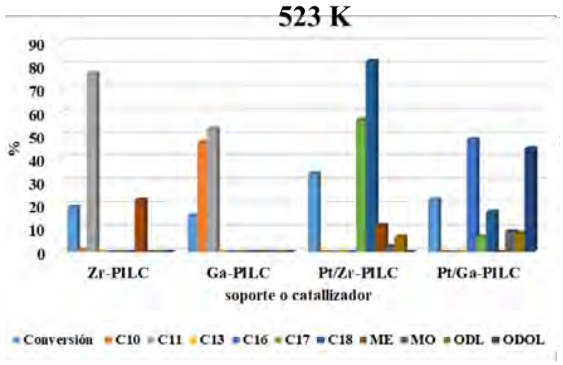


Figura 3. Conversión catalítica y selectividades en la HDO del AO en hidrocarburos a 523 y 573 K.

En la Figura 4 se pueden observar que al aumentar la temperatura a 573 K también se ven incrementadas las conversiones en todos los materiales que fueron evaluados catalíticamente. Tal es el caso del catalizador Pt/Zr-PILC para el cual su conversión presentó un valor de 87.4 % y sus selectividades para C17 y C18 fueron de 78.8 y 88.4 % respectivamente. Esto último indica que la ruta de la HDO se favoreció con el aumento de la temperatura. Para el caso del catalizador Pt/Ga-PILC se puede apreciar que la selectividad a C17 y C18 se ve mejorada con el aumento de la temperatura, mientras que para la formación de C16 disminuye lo cual indicaría que el comportamiento hidrodesoxigenante se ve mejorado con el incremento en la temperatura.

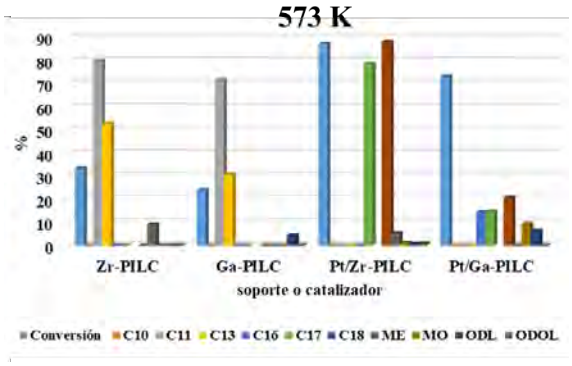


Figura 4. Conversión catalítica y selectividades en la HDO del AO en hidrocarburos a 523 y 573 K.

En la Figura 5, se presentan las gráficas de rendimiento contra conversión para la HDO de AO a 523 y 573 K. Para el caso de la HDO a 523 K se puede ver que la especie con mayor presencia es AES, esto puede ser debido a que uno de los primeros pasos en la reacción es la saturación del enlace C=C presente en AO inicial. En seguida se encuentra la formación de C17 y C18 los cuales son los productos de interés. Otros productos de interés serian ODL, ME y metil oleato (ODME). Para el caso del ODL se puede observar (Figura 3 b y 3 d) que a medida que aumenta el rendimiento a C17 y C18 esta va disminuyendo, lo cual indicaría que la formación del aldehído sería un paso siguiente a la saturación del AO y un paso previo a la obtención de C18. Esto último, es la vía de la HDO.

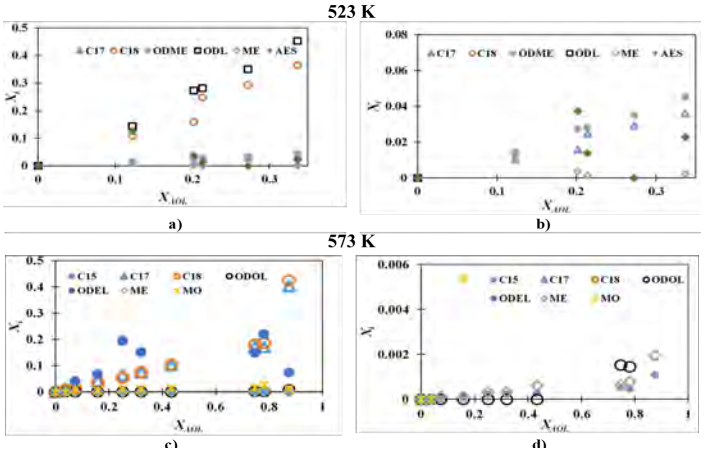


Figura 5. Rendimiento vs. conversión de Pt/Zr-PILC usando AO.

Para el caso de la formación de C17 también estaría precedido de la presencia de ODL, pero en este caso se podría ir por la vía de la DCO o DCO2 la cual se podría distinguir claramente haciendo el seguimiento de las especies en fase gaseosa, en este trabajo ese seguimiento no fue realizado pero para distinguir entre la DCO o DCO2 se propone correlacionar la presencia del ME y MO debido a que a las condiciones de operación el CO se puede reducir de tal manera formando metanol y este a su vez reaccionaría con el AES a través de la reacción de

esterificación. Por lo tanto, la HDO estaría dada por las siguientes etapas: saturación del AO para formar AES, reducción del grupo del ácido carboxílico para formar ODL y estaría en mayor presencia la vía de la DCO sin descartar la ruta de la DCO2 (Figura 6).

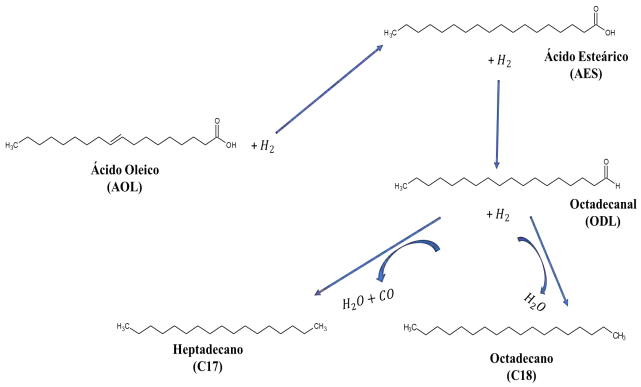


Figura 6. Ruta de reacción propuesta para la HDO del AO empleando Pt/Zr-PILC a 523 K y 3 MPa de H_2.

IV. Conclusiones

Los catalizadores de Pt/Zr-PILC presentaron mayor selectividad y conversiones en las reacciones de HDO para el AO a compuestos dentro del rango del DV, con respecto a los obtenidos con los catalizadores de Pt/Ga- PILC, de modo que el efecto del Zr modificó la actividad para mejorarla. Por lo tanto, estos catalizadores tienen un gran potencial para producir combustibles de transporte verde sin azufre. Esto podría estar directamente relacionado con la acidez moderada que presenta este tipo de materiales con respecto a los que presentan catalizadores convencionales empleados en el HDT como lo es el caso particular de las zeolitas. Esta acidez moderada y la incorporación de un metal noble, por ejemplo, Pt permitió un contacto electrónico entre el metal activo y los óxidos presentes en la arcilla. Este comportamiento se pudo observar al evaluar catalíticamente los soportes en la HDO de AO se obtuvieron productos alifáticos de C10 a C13 lo anterior sirve para indicar que los soportes tienen propiedades hidrocraqueantes. Al incorporar la fase activa de Pt la abundancia de compuestos C18 y C17 aumentaron lo cual indica que la vía de la HDO y de la DCO y DCO2 se favorece.

Al evaluar los catalizadores de Pt/Zr-PILC en la HDO de AOL se logró establecer una ruta de reacción donde se parte del AOL, después pasa por la etapa de hidrogenación de los enlaces C=C, así formando AES, posteriormente, se reduce el grupo del ácido carboxílico y se obtiene ODL, el cual da origen a C17 por la vía de la DCO o C18 por la vía de HDO.

Reconocimientos

E.G. Zamora Rodea y J.F. Durán Pérez agradecen al CONACyT por las becas otorgadas durante la realización de sus estudios en el Posgrado de Ingeniería de Procesos en la UAM-Azcapotzalco.

Referencias

[1] Hussain A., Arif S.M, Aslam M. (2017). “Emerging renewable and sustainable energy technologies: State of the art”. Renewable and Sustainable Energy Reviews 71, 12-28.

[2] Huber G. W., Corma A. (2007). “Synergies between Bio- and Oil Refineries for the Production of Fuels from Biomass”. Angew. Chem. Int. 46, 7184 – 7201.

[3] Naveenji A., Rajesh V. S., Ajay K. D. (2015). “Synthesis of Green Diesel From Waste Cooking Oil Through Hydrodeoxygenation Technology With NiMo/γ-Al2O3” Catalysts Renewable and sustainable Energy Reviews 48, 240-255.

[4] Kordulis C., Bourikas K., Gousi M., Kordouli E. and Lycourghiotis A. (2016). “Development of nickel based catalysts for the transformation of natural triglycerides and related compounds into green diesel: a critical review” Applied Catalysis B: Environmental 181 (2016) 156–196.

[5] Veriansyah B., Seok Y. H., Seung-AhHong K. K., Kim Y.J., Lim J. S., Shu Y.W., Seong-Geun Oh and J. Kim (2012) “Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: Effect of catalysts”. Fuel 94 ,578-585.

[6] Azizan M. TJais., K. A., Sa’aid M. H., Ameen M., Shahudin A. F., Yasir M., Yusupa S., Ramli A. (2016). “Thermodynamic Equilibrium Analysis of Triolein Hydrodeoxygenation for Green Diesel”. Production. Procedia Engineering 148, 1369 – 1376.

[7] Mariam Ameen, Mohammad Tazli Azizana, Suzana Yusup, Anita Ramli, Madiha Yasir. (2017). “Catalytic hydrodeoxygenation of triglycerides: An approach to clean diesel fuel production”. Renewable and Sustainable Energy Reviews 80, 1072–1088

[8] Kloprogge J. T., Duong L. V., Frost R. L. (2005). “A review of the synthesis and characterisation of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oils to produce biofuels”. Environ Geol 47: 967–981

[9] Colín Luna J.A., De los Reyes J.A., Vázquez A., Montoya A. (2004), Pillar effects in MoS_2 catalysts supported on Al and Zr pillared clays in a hydrotreatmentreaction, apreliminary study. Apliled Surface Science, Vol. 240, 48-62.

[10] Kumar P., Yenumala S. R., Maity S. K., Shee D. (2014). “Kinetics of hydrodeoxygenation of stearic acid using supported nickelcatalysts: Effects of supports”. Applied Catalysis A: General 471, 28– 38.

[11] Colín-Luna J.A., Zamora-Rodea E.G., Gonzalez-Brambila M.M., Barrera-Calva E., Rosas-Cedillo R., Medina-Mendoza A.K., García-Martínez J.C. (2018). Biodiesel production using immobilized lipase supported on a zirconium-pillared clay. Effect of the immobilization method International Journal of Chemical Engenieering 20170260, 1-10

Diseño, evaluación y análisis de distintas biorrefinerías lignocelulósicas productoras de ABE

J.D. Ponce-Rocha, E. Sánchez-Ramírez, F.I. Gómez-Castro, Z. Gamiño-Arroyo, R. Morales-Rodríguez.*
Departamento de Ingeniería Química
Universidad de Guanajuato
Guanajuato, México
ricardo.morales@ugto.mx

A. Sánchez
Laboratorio de Futuros en Bioenergía
Centro de investigación y Estudios Avanzados del IPN-Unidad Guadalajara
Zapopan, México

***Resumen*— Este trabajo tiene como objetivo diseñar, evaluar y analizar rigurosamente biorrefinerías lignocelulósicas de ruta bioquímica productoras de ABE y otros productos de valor agregado, empleando paja de trigo y bagazo de caña como materia prima, respectivamente. En todos los casos se alimentan 2,000 toneladas por día (t d^{-1}) de sustrato, base seca. Para la fermentación Acetona-Butanol-Etanol (ABE), se emplean diferentes cepas de la clase Clostridia. Además se proponen diferentes zonas de procesamiento para la biomasa lignocelulósica, seleccionadas a partir de etapas sistemáticas contenidas en una metodología propuesta por los autores, dicha metodología está centrada en el modelado y simulación de procesos y productos, así como la integración de procesos empleando software como ICAS-PROCAMD V. 18®, Aspen Plus V 8.8® y HINT 2.2®. Como modelo termodinámico se empleó NRTL y la ecuación de estado Hayden-O'Conell para la predicción del equilibrio líquido-vapor, respectivamente. De igual modo, para la zona de separación y purificación se plantean dos secuencias híbridas basadas en extracción líquido-líquido y destilación convencional, empleando acetato de hexilo (HEX) y acetato de heptilo (HEP) como agentes de extracción; los cuales fueron obtenidos a partir del diseño molecular asistido por computadora (CAMD). Lo anterior permitió obtener 4 casos de estudio, los cuales fueron sometidos a análisis: económicos, energéticos y técnicos, con el fin de determinar el mejor escenario para la producción de bioalcoholes de segunda generación y otros productos. En todos los casos se obtienen recuperaciones de solventes superiores al 98%, además, en cuanto a las purezas del butanol y acetona, se obtuvieron purezas superiores al 99%, mientras que para el etanol se obtuvieron purezas superiores al 80%.**

Keywords—componentes; Biorrefinería, Diseño de bioprocesos, Acetona-Butanol-Etanol Análisis tecno económico, Integración energética.

I. *INTRODUCCIÓN*

Derivado del desarrollo exponencial de la economía y población a nivel global, en las últimas décadas han surgido diferentes problemáticas relacionadas con el considerable aumento en la demanda energética y su efecto en el medio ambiente. Es bien sabido que el petróleo es un recurso no renovable, no obstante, actualmente es empleado como el principal agente para la generación de energía a nivel global pues cubren cerca del 32% de esta, con cerca de 55.7 millones de kW por año, además su uso representa el 35% de las emisiones de CO_2 a nivel global con 11.31 mil millones de toneladas por año, en este sentido queda claro que el uso de combustibles fósiles presenta problemas de sostenibilidad, emisiones de gases de efecto invernadero e impactos ambientales negativos [1-2].

A partir de la crisis de petróleo (1970), surgió un interés particular por el desarrollo de biocombustibles, en este sentido la primera y segunda generación de biocombustibles experimentaron un desarrollo considerable. De este modo biocombustibles como el etanol y n-butanol ganaron un interés particular, debido a las similitudes existentes en sus propiedades fisicoquímicas respecto a otros combustibles fósiles, principalmente gasolina [3]. Tomando en cuenta lo anterior, en la actualidad el uso de bioalcoholes en motores de combustión interna presentan un periodo de implementación de corto a mediano plazo, debido a que no es necesario realizar modificaciones significativas a la infraestructura actual, convirtiéndose en una primera opción para satisfacer la demanda energética al menos del sector transporte terrestre [4].

A. Biocombustibles de segunda generación y la biomasa lignocelulósica en México.

Estudios previos catalogan a la biomasa como el cuarto recurso energético más abundantes a nivel global, por lo tanto, puede considerarse como un sustrato ideal para la síntesis de biocombustibles [5].

En la actualidad, existe una gran cantidad de ventajas y desventajas en la producción de biocombustibles de cualquier generación, no obstante, la producción de biocombustibles de segunda generación presenta quizás mayores ventajas respecto al resto, esto debido a que el sustrato empleado proviene de residuos agroindustriales, además muchas de las tecnologías

empleadas se encuentran en etapa de prototipos y demostración [6].

Si bien el costo de biomasa lignocelulósica como materia prima es menor en comparación con otros sustratos, se deben tomar en cuenta factores como la ubicación geográfica, disponibilidad por región, costo de adquisición y almacenamiento, debido a que estos factores impactan de manera directa en un 45 % al 58 % en los costos de producción de los biocombustibles[7]. Para el caso de México, la adquisición de biomasa lignocelulósica no representa un problema, pues posee una gran actividad en el sector agrícola, desafortunadamente muchos de los residuos agroindustriales generados no son aprovechados de manera adecuada y en muchos de los casos son quemados de manera directa, repercutiendo de manera negativa al medio ambiente. De acuerdo con datos reportados por Secretaria de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA), los principales cultivos en México son la caña de azúcar, maíz, sorgo y trigo, los cuales a su vez generan grandes toneladas de esquilmos (Tabla 1), por lo tanto, estos pueden ser utilizado como materia prima para la generación de biocombustibles avanzados en México [8-9].

Tabla 1

Cultivo	*Producción (t)*	*Esquilmos (t)*	*Rendimiento (t/t)*
Caña de azúcar/ Azúcar	56,954,993.00/ 6,009,520.00	50,945,475.00	1.12 0.12
Maíz [a]	35,834,321.00	42,066,375.00	1.17
Sorgo [a]	4,853,110.00	5,472,656.00	1.13
Trigo [a]	3,503,521.00	3,950,779.00	1.13

[a.] Grano

B. Biorrefinerías lignocelulósicas/avanzadas

En la actualidad las tecnologías y rutas de síntesis de biocombustibles de primera generación se encuentran fuertemente consolidadas debido a que presentan procesos simples y económicos. Por otra parte, los biocombustibles de segunda generación presentan el potencial para producir energía y productos químicos de valor agregado de manera sostenible. Desafortunadamente, en la actualidad la producción de estos biocombustibles a gran escala aún presenta problemas tecno-económicos, los cuales deben ser resueltos de manera inmediata. Las problemáticas anteriormente mencionadas se presentan típicamente en una biorrefinería, la cual está definida como una instalación, la cual compuesta por múltiples operaciones unitarias integradas y equipos para la extracción y conversión de biomasa en combustibles energía, calor y/o productos de alto valor agregado [10-11].

Hoy en día existen 47 biorrefinerías lignocelulósicas a nivel mundial, de las cuales únicamente 26 se encuentran en etapa de comercialización [6]. De manera convencional, una biorrefinería lignocelulósica de plataforma bioquímica conlleva una ruta biológica, la cual presenta zonas de pretratamiento e hidrólisis, sacarificación, fermentación y separación y purificación de solventes [12]. Si bien es posible emplear diferentes rutas, procesos y microorganismos en biorrefinerías lignocelulósicas, una de las zonas que no sufre cambios significativos es la fermentación Acetona-Butanol-Etanol (ABE), donde se emplean baterías de la clase Clostridia, las cuales son capaces de producir de manera simultánea solventes (acetona, butanol, etanol), ácidos orgánicos (ácido butírico y acético) y gases (hidrógeno y dióxido de carbono) [13]. Desafortunadamente, esta generación simultanea de productos representa grandes retos en la zona de separación y recuperación de solventes, debido a la existencia de múltiples azeótropos, así como productos altamente diluidos, por lo tanto, gran número de trabajos se han enfocado en la optimización de estos procesos y desarrollo de nuevas tecnologías, debido a que la mayor parte de los costos totales operacionales se presentan en esta zona (60-80%) [14].

C. Caso de estudio

En la actualidad gran cantidad de trabajos giran en torno a la producción de bioalcoholes en biorrefinerías avanzadas. No obstante, pocos de estos trabajos se centran en el diseño conceptual, y análisis de dichas biorrefinerías, donde además se evalúen criterios tecno-económicos y energéticos con el fin de verificar la factibilidad de la planta y determinar así el mejor escenario para la producción de biocombustibles de segunda generación para diferentes escenarios propuestos. Por lo tanto, este trabajo tiene como objetivo, el proponer diferentes diseños de biorrefinerías lignocelulósicas, mediante el diseño y simulación de procesos, a partir del uso de herramientas computacionales y software comerciales como ICAS V. 18 ®, Aspen Plus V. 8.8 ® y Hint V. 2.2 ®, donde además la alimentación y etapas de procesamiento son distintas, no obstante, se fija un tiempo de recuperación menor o igual a diez años para todos los casos de estudio.

II. METODOLOGÍA

Debido a la complejidad existente en el diseño conceptual de biorrefinerías y la alta disponibilidad de datos referentes al tema, es necesario plantear una metodología, la cual contenga pasos sistemáticos tomando en cuenta la jerarquía de cada etapa, dicha metodología se encuentra representada por la Figura 1.

Se propusieron cuatro casos de estudio, donde se usó bagazo de caña y paja de trigo como sustrato, respectivamente. En todos los casos se mantuvo una alimentación de 2,000 t d^{-1}, debido a su alta disponibilidad en México, además las composiciones de la biomasa se encuentran reportadas en la Tabla 2.

Para las biorrefinerías lignocelulósicas con bagazo de caña como materia prima, se empleó una configuración propuesta por los autores, descrita en trabajos previos, mientras que, para las biorrefinerías lignocelulósicas con paja de trigo como materia prima, se empleó una configuración propuesta por Sánchez et al. [15-16]. Los modelos termodinámicos empleados fueron NRTL y la ecuación de estado Hayden-

O'Conell, los cuales son adecuados para la descripción del equilibrio líquido-vapor [16].

Para la zona de separación y purificación se emplearon configuraciones híbridas [Extracción Líquido-Líquido (ELL) y Destilación Convencional (DC)] debido a que presentan beneficios respecto a otras técnicas de separación y purificación de solventes, diseñadas a partir de técnicas heurísticas.

Como agentes de extracción se emplearon acetato de hexilo (HEX) y acetato de heptilo (HEP), los cuales fueron obtenidos mediante el uso de diseño molecular asistido por computadora (CAMD), mismos que se determinaron con base en estudios previos donde se empleó mesitileno como agente de extracción [15]. Es importante mencionar que el HEX y el HEP tienen una menor toxicidad que el mesitileno.

A su vez, se realizaron integraciones energéticas para cada caso de estudio empleando la tecnología de punto de pliegue, esto con el objetivo de determinar el potencial de ahorro en servicios auxiliares.

Por último, una vez determinados y evaluados los criterios de interés para los casos de estudio propuestos, se procedió al análisis de estos.

Figura 1. Metodología propuesta.

Tabla 2

Materia prima/ Composición	*Bagazo de Caña (65% en CP)*	*Paja de trigo (45% en CP)*
Celulosa	45.99	43.53
Hemicelulosa	22.22	7.77
Lignina	29.19	9.51
Cenizas	--	6.29
Xilano	2.59	--
Otros solidos	..	32.89

b. Contenido en polisacáridos (CP)

III. Resultados

La Tabla 3, muestra los flujos de alimentación por componente en la zona de separación y purificación de los casos de estudio propuestos.

Tabla 3

Configuración / Componente	*Configuración I y II (Paja de trigo)*	*Configuración III y IV (Bagazo de caña)*
	Flujo masico (kg/h)	
Agua	413,825.00	177,885.00
Glucosa	59,119.17	5,262.22
Xilosa	--	1,399.92
Acetona	3,090.85	4,924.67
Butanol	8,137.95	12,569.90
Etanol	2,105.04	1,302.08
Dióxido de Carbono	960.91	23,633.70
Hidrógeno	2.44	341.85
Ácido Acético	59,694.34	--
Ácido Butírico	10,588.68	--
Flujo total	557,524.38	227,319.34

La Tabla 4, muestra la relación datos de alimentación relevantes relacionados con las columnas de extracción líquido-líquido presentes en los casos de estudio propuestos, en los cuales se emplea paja de trigo como materia prima.

Tabla 4

Criterio	Configuración I	Configuración II	
Sustrato	Paja de trigo (HEX)	Paja de trigo (HEP-HEX)	
Flujo de entrada de mezcla a columna ELL (FEM), [kg/h]	27,737.60	27,737.60	2,941.29
Flujo de entrada, HEX [kg/h]	269,404.00	--	16,840.00
Flujo de entrada, HEP [kg/h]	--	150,928.00	..
Relación de alimentación HEX/FEM	9.71	--	5.72
Relación de alimentación HEX/FEM	--	5.44	--

La Tabla 5, muestra la relación datos de alimentación relevantes relacionados con las columnas de extracción líquido-líquido presentes en los casos de estudio propuestos, en los cuales se emplea bagazo de caña como materia prima.

Tabla 5

Criterio	Configuración III	Configuración IV	
Sustrato	Bagazo de Caña (HEX)	Bagazo de Caña (HEP-HEX)	
Flujo de entrada de mezcla a columna ELL (FEM), [kg/h]	29,093.30	29,093.30	4,332.91
Flujo de entrada, HEX [kg/h]	223,145.00	--	51,856.00
Flujo de entrada, HEP [kg/h]	--	113,754.00	--
Relación de alimentación HEX/FEM	7.67	--	11.97
Relación de alimentación HEX/FEM	--	3.91	--

La Tabla 6, proporciona de manera detallada los datos obtenidos, de los criterios tecno-económicos y energéticos para las configuraciones que emplearon paja de trigo como sustrato.

Tabla 6

Criterio	Configuración I			Configuración II		
Sustrato	Paja de trigo (HEX)			Paja de trigo (HEP-HEX)		
Criterios económicos						
Inversión [USD, $]	244,846,000.00			247,101,000.00		
Valor Presente Neto (VPN), [MUSD, $]	24.11			25.13		
Tasa Interna de Retorno (TIR), [%]	22.50			22.58		
Tiempo de Recuperación (TR), [Años]	9.97			9.93		
Criterios energéticos						
Demanda Energética [kW]	473,122.27			442,817.29		
Potencial de Ahorro [kW]	42,687.07			41,321.01		
Porcentaje de Ahorro [%]	9.02			9.33		
Criterios técnicos						
	Pur[a]	Rec[b]	P. de Venta [$/kg][c]	Pur[a]	Rec[b]	P. de Venta [$/kg][c]
Acetona	99.99	99.63	1.74	99.99	99.57	1.74
Butanol	99.76	99.93	2.40	99.25	99.93	2.40
Etanol	96.19	99.65	1.08	96.64	99.58	1.08
Acetato de Hexilo	99.99	99.99	--	99.99	99.99	--
Acetato de Heptilo	--	--	--	99.99	99.99	--

[a.] Pureza, [b.] Recuperación, [c.] Precio de venta

La Tabla 7, proporciona de manera detallada los datos obtenidos de los criterios tecno-económicos y energéticos para las configuraciones que emplearon bagazo de caña como sustrato.

Tabla 7

Criterio	Configuración III			Configuración IV		
Sustrato	Bagazo de Caña (HEX)			Bagazo de Caña (HEP-HEX)		
Criterios económicos						
Inversión [USD, $]	171,613,000.00			178,101,000.00		
Valor Presente Neto (VPN), [MUSD, $]	34.29			30.84		
Tasa Interna de Retorno (TIR), [%]	24.50			23.88		
Tiempo de Recuperación (TR), [Años]	9.04			9.33		
Criterios energéticos						
Demanda Energética [kW]	394,700.14			441,422.59		
Potencial de Ahorro [kW]	42,218.24			40,636.98		
Porcentaje de Ahorro [%]	10.69			9.20		
Criterios técnicos						
	Pur[a]	Rec[b]	P. de Venta [$/kg][c]	Pur[a]	Rec[b]	P. de Venta [$/kg][c]
Acetona	99.99	99.84	1.34	99.99	98.96	1.34
Butanol	99.08	99.83	1.84	99.12	99.15	1.84
Etanol	80.19	98.99	--	96.08	99.59	0.83
Acetato de Hexilo	99.99	99.99	--	99.97	99.98	--
Acetato de Heptilo	--	--	--	99.99	99.99	--

[a.] Pureza, [b.] Recuperación, [c.] Precio de venta

IV. Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos en las Tablas 6 y 7, queda claro que el caso III, es decir la biorrefinería que emplea bagazo de caña como sustrato y acetato de hexilo como agente de extracción, representa la opción más viable, esto tomando en cuenta los valores obtenidos en los criterios económicos (Inversión, VPN, TIR, TR) y energéticos (Demanda energética, potencial y porcentaje de ahorro) evaluados, los cuales son superiores en comparación con los otros casos de estudio. Por otro lado, tomando en cuenta los aspectos técnicos, para el caso III, no es posible obtener etanol de alta pureza, no obstante, esto impacta de manera positiva en los criterios económicos.

Otro aspecto por considerar, son las diferentes etapas de procesamiento, el tipo de biomasa lignocelulósica, así como el tipo de microrganismos empleados, ya que modifican de manera significativa los productos sintetizados, así como su

composición en la mezcla, impactando de manera directa en los requerimientos de servicios auxiliares para la purificación de solventes y productos de interés, en este sentido el uso de agentes de extracción juega de igual manera un papel de suma importancia, pues permite remover los azeótropos presentes en la mezcla de interés, sin embargo, el uso de una gran cantidad de agente de extracción implica a su vez un aumento en la demanda energética del proceso destinada a la recuperación de agentes de extracción.

De acuerdo con los resultados obtenidos de la integración energética, esta podría representar un ahorro significativo en costos operacionales, no obstante, es necesario evaluar el costo de cada una de las redes de intercambio propuestas, para verificar dicha aseveración.

Por otro parte, al comparar los precios de venta de la acetona, butanol y etanol recuperados en los casos de estudio propuestos, es posible determinar que económicamente, estos no son competitivos frente a los precios de venta de estos mismos solventes obtenidos a partir de procesos convencionales, muestra de ello surge al comparar el caso III, el cual obtuvo mejores resultados económicos y energéticos, sin embargo, los precios de venta se encuentran 40% por encima, de los establecidos en el mercado. Es así como la producción de biocombustibles de segunda generación continúa presentando problemas tecno-económicos. No obstante, estos pueden ser superados, implementando herramientas de optimización, de modo que sea posible obtener el diseño de biorrefinería lignocelulósica óptimo, así como las condiciones de operación adecuadas de proceso.

RECONOCIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad de Guanajuato y al clúster de CEMIE-Bioalcoholes (249564) por el apoyo en el desarrollo de esta investigación.

REFERENCIAS

[1] U.S. Energy Information Administration, “International Energy Outlook 2017.”, pp. 1–142, 2017.

[2] International Energy Agency (IEA), CO2_Emissions_from_Fuel_Combustion_2018_Highlights. International Energy Agency, pp. 9-36,2018.

[3] S. Nanda, D. Golemi-Kotra, J. C. McDermott, A. K. Dalai, I. Gökalp, and J. A. Kozinski, “Fermentative production of butanol: Perspectives on synthetic biology,” New Biotechnology, vol. 37, pp. 210–221, Jul. 2017.

[4] C. Xue, X.-Q. Zhao, C.-G. Liu, L.-J. Chen, and F.-W. Bai, “Prospective and development of butanol as an advanced biofuel,” Biotechnology Advances, vol. 31, no. 8, pp. 1575–1584, Dec. 2013.

[5] H. Haykiri-Acma and S. Yaman, “Interaction between biomass and different rank coals during co-pyrolysis,” Renewable Energy, vol. 35, no. 1, pp. 288–292, 2010.

[6] G. Alberts, M. Ayuso, A. Bauen, and F. Boshell, Innovation Outlook: Advanced Liquid Biofuels, 1st ed. IRENA, 2016.

[7] M. A. Carriquiry, X. Du, and G. R. Timilsina, “Second generation biofuels: Economics and policies,” Energy Policy, vol. 39, no. 7, pp. 4222–4234, Jul. 2011.

[8] (SAGARPA). Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación, “Plan de manejo de residuos generados en actividades agrícolas primera etapa: diagnostico nacional,”,pp. 1-143 2015.

[9] Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera, “Atlas Agroalimentario 2018,” Ciudad de México, 2018.

[10] K. Özdenkçi et al., “A novel biorefinery integration concept for lignocellulosic biomass,” Energy Conversion and Management, vol. 149, pp. 974–987, Oct. 2017.

[11] M. F. Ibrahim, N. Ramli, E. Kamal Bahrin, and S. Abd-Aziz, “Cellulosic biobutanol by Clostridia: Challenges and improvements,” Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 79, pp. 1241–1254, Nov. 2017.

[12] M. Ballesteros and P. Manzanares, “Liquid Biofuels,” in The Role of Bioenergy in the Bioeconomy, Elsevier, 2019, pp. 113–144.

[13] C. Jin, M. Yao, H. Liu, C. F. Lee, and J. Ji, “Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel,” Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 15, no. 8, pp. 4080–4106, Oct. 2011.

[14] E. Sánchez-Ramírez, J. J. Quiroz-Ramírez, S. Hernández, J. G. Segovia-Hernández, and A. A. Kiss, “Optimal hybrid separations for intensified downstream processing of biobutanol,” Separation and Purification Technology, vol. 185, pp. 149–159, Sep. 2017.

[15] A. Sanchez, I. Valdez-Vazquez, A. Soto, S. Sánchez, and D. Tavarez, “Lignocellulosic n-butanol co-production in an advanced biorefinery using mixed cultures,” Biomass and Bioenergy, vol. 102, pp. 1–12, Jul. 2017.

[16] J. D. Ponce-Rocha, R. Gasca-Gonzáles, N. Morales-Espinosa, F. I. Gómez-Castro. R. Morales-Rodríguez, “Diseño, evaluación y análisis del sistema de separación y purificación para la mezcla Acetona-Butanol-Etanol.”, Memorias del XXXIX Congreso Nacional de la AMIDIQ, pp. 2761-2767, 2018.

Producción de combustibles limpios a partir de aceites vegetales empleando catalizadores de Pt soportados en arcillas pilareadas

E.G. Zamora-Rodea, J.C. García-Martínez, J.A. Colín-Luna
Departamento de Energía, Área de Análisis de Procesos,
Universidad Autónoma Metropolitana-Azc
Azcapotzalco, CDMX, México
jacl@azc.uam.mx

L. Alvarado-Perea
Unidad Académica de Ciencias Químicas y Mtría. en C. Ing., UAZ, Campus UAZ Siglo XXI, 98160, Zacatecas, México
leoap@uaz.edu.mx

A.K. Medina-Mendoza
Departamento de CBI
Universidad Autónoma Metropolitana-Azc
Azcapotzalco, CDMX, México
ak.medinamendoza@gmail.com.mx

S. Núñez-Correa
Facultad de Ciencias Químicas,
Universidad Veracruzana Campus Coatzacoalcos
Coatzacoalcos, Veracruz, México
sarnunez@uv.mx

C. R. Tapia-Medina
Departamento de Energía, Área de Procesos de la Industria Química
Universidad Autónoma Metropolitana-Azc
Azcapotzalco, CDMX, México
ctapia@azc.uam.mx

***Resumen*— Actualmente, la elevada demanda de combustibles fósiles y por tanto la alta emisión de gases contaminantes que estos producen, ha llevado a la búsqueda de nuevas fuentes de energía a nivel mundial. Las energías renovables consideradas como fuentes de energía limpias, resultan ser una gran opción sostenible para el planeta. Dentro de estas energías renovables, los bicombústibles son los de mayor atención debido a que provienen en su mayoría de residuos orgánicos, llamada biomasa. La biomasa la constituyen residuos de árboles, vegetales, grasas animales, etc. las cuales se pueden considerar como renovables. Por lo que la biomasa emerge como una fuente de materia prima prometedora para la obtención de biocombustibles y productos de alto valor agregado. Para la obtención de biocombustibles empleados en motores de combustión interna se encuentran las grasas y aceites vegetales. Los componentes principales de estos aceites son los triglicéridos (TG) y ácidos grasos libres (AGL) los cuales se pueden transformar mediante reacciones de transesterificación y esterificación, respectivamente. En el presente trabajo, se estudió la reacción de transesterificación del aceite de canola (AC) y esterificación del ácido oleico (AO) a 423 K y presión autógena con metanol a una relación molar 1:12 y catalizadores de arcilla pilareada (PILC) con cationes de Zr y Ga impregnados con Pt (1% peso) como fase activa. Se comparó la cantidad de metil oleato (MO) producida a partir del ácido oleico y del aceite de canola. Se encontró que la conversión hacia MO aumenta de acuerdo al siguiente orden SC << Zr-PILC ~ Ga-PILC ~ Pt/Ga-PILC < Pt/Zr-PILC. A partir del AC se encontró una producción menor del metilester empleando estos catalizadores debido a la complejidad de la molécula del TG.**

Keywords—esterificación, transesterificación, biodiesel, catálisis heterogénea arcillas pilareadas, aceites vegetales.

I. INTRODUCCIÓN

El escenario del mundo ha cambiado drásticamente en las últimas décadas en términos de los efectos adversos provocados por las altas emisiones de gases de efecto invernadero arrojados a la atmosfera. Dentro de estos gases se encuentran principalmente CO, CO_2, NOx y SOx. Es así como surge la necesidad de buscar fuentes de energía limpias y renovables. Las principales fuentes de energía renovables que actualmente son investigadas son: solar, eólica, mareomotriz y la energía a partir de biomasa [1-4].

Dentro de la biomasa disponible para su transformación a biocombustibles compatibles con automotores se encuentran los aceites vegetales y las grasas animales. Estos últimos están compuestos químicamente por triglicéridos (TG) y ácidos grasos libres (AGL). A diferencia de otras fuentes de biomasa, los aceites vegetales son menos complejos y se caracterizan por su bajo o nulo contenido en compuestos nitrogenados, azufrados y metales. Además, presentan una composición química bastante uniforme (grupos carboxilo) [2-3]. Por lo tanto, el diseño del catalizador para un producto selectivo es más fácil para los TG y AGL que para la biomasa lignocelulósica.

La longitud de cadena que conforma a los AGL es de 16-18 átomos de carbono. Estos carbonos presentan estructuras similares a las de los hidrocarburos de la gama diésel del destilado medio y por lo tanto sería una fuente ideal para combustible automotriz. Sin embargo no se pueden emplear directamente en un motor por lo cual existen distintos procesos químicos para transformarlos a combustibles.

De los procesos existentes se encuentra las reacciones de esterificación (de AGL) y transesterificación (de TG) para la obtención de biodiesel, Figura 1. Este último es definido como una mezcla de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga [5-6]. Estas reacciones pueden llevarse a cabo empleando catálisis homogénea, ácidos o bases fuertes (H_2SO_4 o NAOH) lo cual representa más etapas de purificación para la obtención del producto final. Por lo tanto, se puede ver que el uso de catalizadores homogéneos presenta una serie de desventajas debido a que son difíciles de separar de la mezcla de reacción, no se pueden regenerar y la presencia de partículas de catalizador en el biodiesel puede causar daños al motor.

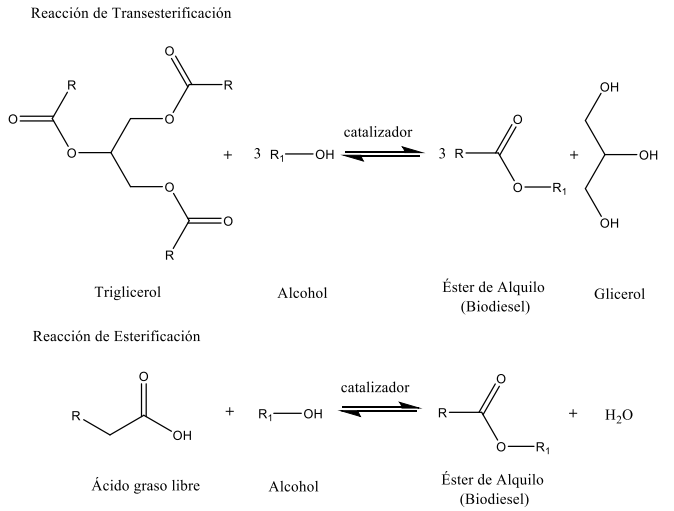


Figura 3.1: Reacción de transesterificación y esterificación, R: cadena de alquilo con diferentes longitudes y/o grados de saturación.

Actualmente, se encuentran reportados en la literatura trabajos donde se han enfocado a la obtención de BD empleando catálisis heterogénea [4] y han comprobado que este tipo de materiales han simplificado los pasos de purificación. Además que el catalizador puede ser recuperado por filtración o decantación. Dentro de la catálisis heterogénea existen catalizadores ácidos o básicos. Entre los catalizadores heterogéneos alcalinos más empleados se encuentran las hidrotalcitas, sin embargo, estas son microporosas. Por el tratamiento de moléculas de gran tamaño como algunos TG bloquearían los poros de éste catalizador [7]. Por otro lado, Lotero et al. [4], estudió la actividad de varios catalizadores heterogéneos ácidos, obteniendo el siguiente orden de reactividad: Amberlyst-15 (Resina acida, Resina de poliestireno sulfónico) > óxido de circonio sulfatado (SZr) > Nafion NR50 (resina de alcanos perfluorados de ácido sulfónico) > zirconia tungstatada (WZr) > ácido fosfórico soportado (SPA) > zeolita β > ETS-10 (H). En el caso de zeolita ETS-10 (H), presenta una actividad baja debido también a las limitaciones de difusión en los poros de los TG y de AGL.

Al mismo tiempo se han reportado estudios en donde se emplean estructuras ordenadas de sílice y alúmina mesoporosas (tamaño de poro mayores a 30 nm) tales como la SBA-15, MCM-41 y arcillas pilareadas para la producción de biodiesel. Si bien en el caso de las SBA-15 se encontraron mejores conversiones hacia metil ésteres debido a una mejor difusión en los poros de los triglicéridos y ácidos grasos libres, la carencia de una función ácida o básica, restringen las aplicaciones de estos materiales en procesos esterificación o transesterificación. Para el caso de las arcillas, la introducción de pilares en la estructura de la arcilla contribuye a un aumento en el espaciamiento interlaminar y adicionalmente el catión intercambiado le confiere a la arcilla diferentes propiedades tales como la acidez en la superficie del sólido. Se ha encontrado una acidez hasta 10 veces mayor que la arcilla sin pilares [8].

De acuerdo con lo anterior, los materiales de arcilla pilareada ofrecen propiedades catalíticas interesantes para la producción de biodiesel por un lado debido a su porosidad formada por la intercalación de un catión, y a sus propiedades fisicoquímicas que le confiere dicho catión. Sin embargo, en la literatura son pocos los estudios realizados con arcilla pilareadas en reacciones de transesterificación, por lo que en el presente proyecto se propone el estudio de catalizadores de arcilla pilareada empleando cationes de circonio y galio entre sus laminas para reacciones de transterificación de aceite de canola (AC) y esterificación de ácido oleico (AO) como molécula modelo a a temperaturas de 363, 393 y 423 K y presión autógena en un reactor por lotes.

II. Procedimiento Experimental

A. *Sintesis y caracterizacion de los soportes y catalizadores de Pt*

Las PILC se sintetizaron de acuerdo con un procedimiento previamente reportado [9], el cual consistió de una pre-expansión de una bentonita del tipo montorillonita en una mezcla de acetona-agua; ~~.—m~~~~M~~ientras que las soluciones oligoméricas (SOL), se preparon a partir de cloruro de circonilo (Sigma-Aldrich) 1 M y Ga $(NO_3)_3$ (Sigma-Aldrich). En el caso del olígomero de Ga se realizó una hidrólisis a partir de una solución 0.1 M de NaOH manteniendo una relación molar OH/Ga de 2:1 mediante goteo a razón de 0.01 mL/min, bajo agitación vigorosa [8-9]. Ambas soluciones oligoméricas se prepararon a temperatura ambiente. Estas soluciones fueron adicionadas a la mezcla de arcilla previamente preexpandida mediante goteo lento y agitación vigorosa a una temperatura de 313 K por 4 h. Finalmente, las arcillas se filtraron, se lavaron hasta la remoción total de cloruros o nitratos y se dejaron secar a temperatura ambiente por 24 h. Las muestras así tratadas fueron calcinadas hasta 823 K mediante calentamiento lento a una velocidad de 0.8 K/min. Finalmente los catalizadores se impregnaron con 1% peso de Pt empleando acetilacetonato de Platino (II) (Sigma Aldrich) por el método de impregnación en estado sólido [9] para ambos soportes. Los soportes y catalizadores de Pt fueron caracterizados tanto textural como estructuralmente por difracción de rayos X (DRX) y fisisorción de N_2 [8-9].

B. *Evauación catalitica*

Las reacciones de esterificación de AO (Sigma-Aldrich, 90%) y transesterificación de AC (marca comercial) se realizaron en un

reactor por lotes de alta presión (Parr Instruments) equipado con agitador de propela y mantilla de calentamiento.
Inicialmente el reactor se cargó empleando 50 mL del AO o AC con metanol a una relación molar aceite-alcohol 1:12 en presencia de 10 % peso de catalizador Pt/Zr-PILC o Pt/Ga-PILC. Para el análisis de las muestras líquidas, se utilizó un espectrofotómetro de IR marca Perkin Elmer modelo FRONTIER con un accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR, del acrónimo en inglés) a una resolución espectral de 4 cm^{-1}, en un rango de 4000 – 600 cm^{-1} y 50 scans [6].
Además, las muestras fueron diluidas en n-heptano (20 µL de muestra en 800 µL de solvente) y analizadas a través de la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS), empleando un cromatógrafo de la marca Perkin Elmer Clarus 580 y un espectrómetro de masas Clarus SQ 8 S, empleando una columna Elite-Wax (Crossbond Carbowax-PEG), Perkin-Elmer [10].

III. Resultados

A. *Sintesis y caracterizacion de los soportes y catalizadores de Pt*

Los resultados de DRX para la Zr-PILC (Figura 2C) presenta un corrimiento del pico principal d (001) hacia la izquierda en la posición 2θ igual a 4.5°. Este corrimiento es debido a un aumento en el espacio interlaminar de la PILC indicando que los cationes de Zr se incorporaron a la arcilla. La distancia interplanar, calculada a través de la Ley de Bragg es igual a 1.8 nm mayor al estimado para la arcilla sin modificar (0.97 nm).Para el caso de la Ga-PILC (Figura 2B), se observa una serie de picos semejantes a los encontrados para la Zr-PILC. En particular, el pico principal aparece a una posición 2θ igual a 7.5° Este pico es ancho y de baja intensidad, sugiriendo que durante la síntesis hubo un re-arreglo de las láminas del tipo casa de naipes, reportado por Kloprogge et al. [8]. Por lo que se esperaría una disminución en el espaciamiento interlaminar.

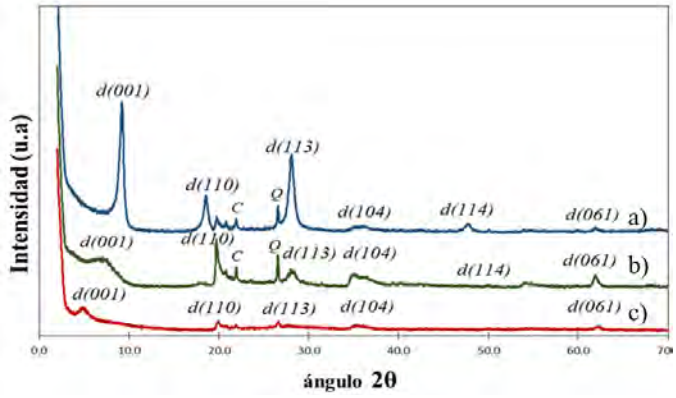


Figura 2 Patrones de DRX de a) Bentonita, b) Ga-PILC y c) Zr-PILC.

De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 1, se observa que el soporte de Zr-PILC presenta un área superficial 240 m^2/g, mientras que para el caso del soporte con cationes de galio el área es de 23 m^2/g y arcilla original 10 m^2/g. Se puede ver que la modificación para Zr-PILC fue satisfactoria ya que el área superficial aumentó casi 20 veces en relación con la bentonita sin modificar. Por otro lado, para el soporte Ga-PILC se presenta un aumento de área mínimo de 2 veces el área original de la arcilla. Para el caso de los soportes con la fase activa de Pt, el área para Zr-PILC se observa una disminución de área que es 191.7 m^2/g, es menor con respecto al soporte, esta disminución se debe a la impregnación de la fase activa. Para Pt/Ga-PILC tenemos un área de 27.9 m^2/g.
Los principales resultados de caracterización de los soportes y los catalizadores se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1 Propiedades texturales de soportes antes y después de la impregnación de Pt

Material	2θ d(001)[a]	d_{001} (nm)[b]	S_{BET} (m^2/g)[c]	V_P (cm^3/g)[d]	d_P (nm)[e]
Bentonita	9.2	0.98	10	0.09	0.97
Zr-PILC	4.5	1.8	240	0.19	3.87
Ga-PILC	7.45	1.18	23	0.26	3.77
Pt/Zr-PILC	5.4	1.64	191.7	0.19	3.88
Pt/Ga-PILC	7.3	1.2	27.9	0.26	3.84

[a]2θ: posición en 2θ de la reflexión basal d(001); [b]d001: distancia interplanar; [c]SBET: área BET; [d]VP: Volumen de poro; [e]dP: diámetro de poro.

B. *Evaluación catalítica*

La Figura 3 muestra los espectros de IR de los sistemas: AO (Figura 3a), las muestra líquidas obtenidas después de reacción Zr-PILC (Figura 3b), Pt/ Zr-PILC (Figura 3c), Ga-PILC (Figura 3d), Pt/Ga-PILC (Figura 3e) y el espectro de un estándar de BD (Figura 3 d). En estos espectros, se pueden observar en la región de 3200 a 2800 cm^{-1} bandas de estiramiento C-H características de hidrocarburos alifáticos, específicamente grupos metilo (CH3-) y metileno (-CH2-), mientras que en la banda de 1460 y 1380 cm^{-1} corresponde a vibraciones de deformación de los grupos (CH3-) y (-CH2-) respectivamente. Además, en la banda de 720 cm^{-1} corresponde al grupo -(CH2)n con n ≥4 típica para hidrocarburos de cadena larga. Mientras que la banda característica del grupo carbonilo (C=O) la cual se encuentra en los 1700 cm^{-1}, esto último nos da información de la presencia de un ácido carboxílico proveniente del AO. Además, la banda con el número de onda cercana a los 928 cm-1 (Figura 3a) corresponde a vibración de torsión fuera del plano del dímero del carboxilo y del grupo –OH (estiramiento medio) característico del grupo del ácido graso. En el caso de los metil esteres obtenidos se puede encontró una banda en el número de onda ca.1000 cm^{-1} correspondiente a C-O alcoxi ésteres y C-O-C.
Los espectros obtenidos de los productos de reacción empleando diferentes catalizadores (Figura 3 b-f) fueron comparados con el espectro de IR del AO en el cual se puede ver que la banda de torsión del grupo –OH desaparece mientras que la banda correspondiente al enlace C-O-C se intensifica y da información de la esterificación del AO. Esto empata al comparar los productos con el espectro del estándar de BD.

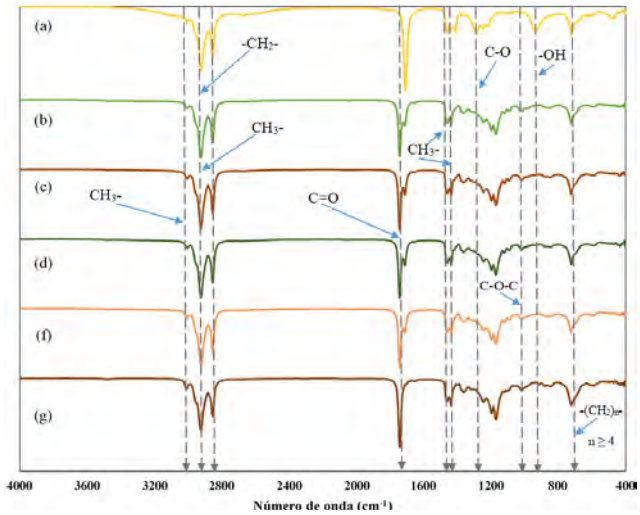


Figura 3. Espectros de IR de: a) AO, b) Zr-PILC, c) Pt/Zr-PILC, d) Ga-PILC, e) Pt/Ga-PILC y f) Estándar BD.

La cantidad de metil oleato (MO) producida empleando varios catalizadores de arcilla a una temperatura de 423 K se muestra en la Figura 4. Según esta Figura, se puede observar que el MO se produce rápidamente con el catalizador de Pt/Zr-PILC que el catalizador de Zr-PILC y la bentonita inclusive. Estos resultados muestran un efecto importante del catión incorporado y de la fase activa. Tal como se observa, sin catalizador la conversión hacia MO es debido a la temperatura, sin embargo al incorporar el Zr hay una mejora en la cantidad de producto, esta se potencializa al incorporar el Pt.

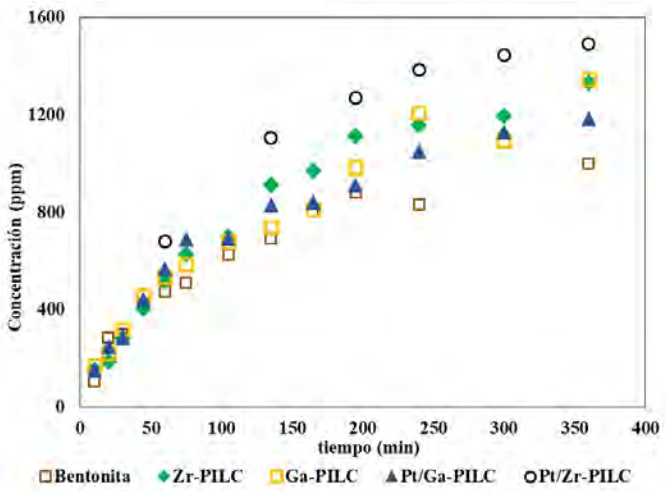


Figura 4. Formación de MO a partir de AO empleando varios catalizadores de arcilla

Se puede estimar la actividad de un catalizador a partir de la constante de velocidad de reacción en ausencia de efectos debido a la transferencia de masa, tal como se realizó en este trabajo. En la Tabla 2 se muestran las constantes cinéticas de reacción como una manera indirecta para estimar la actividad de éstos catalizadores, los datos fueron ajustados a un primer orden y con un coeficiente de correlación cercano a 1.

Tal como se esperaba la actividad aumenta en el orden sin cat, ≈ Bentonita <Ga-PILC< Zr-PILC< Pt/Ga-PILC << Pt/Zr-PILC.

Conforme a lo comentado anteriormente, la actividad se ve mejorada con el catalizador de Zr-PILC, es decir hay un efecto importante debido a la introducción del catión. En el caso de la actividad para la Zr-PILC esta fue de una unidad más grande que la Bentonita mientras que el catalizador de Pt/Zr-PILC fue cerca de 4 veces más grande que la Bentonita.

Tabla 2. Actividad de los catalizadores de arcilla a una temperatura de 423 K

	k x 10^3 ($min^{-1} g_{cat}^{-1}$)
Sin catalizador	8.5
Bentonita	8.5
Zr-PILC	12.5
Pt-ZrPILC	43
Ga-PILC	11
Pt/Ga-PILC	24.5

IV. Conclusiones

Se sintetizaron arcillas pilareadas con cationes de Zr y Ga con propiedades texturales excepcionales para su uso como catalizador en reacciones de esterificación de ácidos grasos. De acuerdo con los resultados, la reacción se favorece al incorporar los cationes de Zr y Ga. Además, la actividad catalítica se potencializa al agregar la fase activa, en este caso el Pt. Estos resultados muestran que las arcillas siguen siendo un material novedoso y de bajo costo para emplearse como soporte de catalizador.

Por otro lado, se están desarrollando experimentos para explicar el efecto del catión y la fase activa en este tipo de reacciones.

Reconocimientos

E.G. Zamora Rodea agradece al CONACyT por las becas otorgadas durante la realización de sus estudios en el Posgrado de Ingeniería de Procesos en la UAM-Azcapotzalco.

Referencias

[1] Stöcker M. (2008). Biofuels and Biomass-to-liquid fuels in the Biorefinery: Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass using Porous Materials. Angew. Chem. Int. Ed. 47, 9200 – 9211.

[2] Huber G. W., Corma A. (2007). "Synergies between Bio- and Oil Refineries for the Production of Fuels from Biomass". Angew. Chem. Int. 46, 7184 – 7201.

[3] Di Serio M., Tesser R., Pengmei L., Santacesaria E. (2007), Heterogeneus Catalyst for Biodiesel Production, Energy & Fuels, vol. 22, 207-217.

[4] Loreto E., Liu Y., Lopez D.E., Suwannakarn K., Bruce D.A., Goodwin J.G. (2005). Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. Industrial and Engineering Chemistry Research, Ind. Eng. Chem. Res. 44, 5353-5363.

[5] Brahmkhatri V., Patel A. (2011). 12-Tungstophosphoric acid anchored to SBA-15: An efficient, environmentally benign reusable catalysts for biodiesel production by esterification of free fatty acids. Applied Catalysis A: General 403, 161–172.

[6] Wei-Bo Zhang (2012). Review on analysis of biodiesel with infrared spectroscopy. Renewable and Sustainable Energy Reviews 16 6048–6058

[7] Zanin C. I. C. B., Jordao E., Mandelli E., Figueiredo F. C. A., Carvalho W. A., Oliveira E. V. (2014) Hydrogenolysis of glycerol to alcohols catalyzed by transition metals supported on pillared clay, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, vol. 115, 295-298

[8] Kloprogge J. T., Duong L. V., Frost R. L. (2005). "A review of the synthesis and characterisation of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oils to produce biofuels". Environ Geol 47: 967–981

[9] Colín Luna J.A., De los Reyes J.A., Vázquez A., Montoya A. (2004), Pillar effects in MoS_2 catalysts supported on Al and Zr pillared clays in a hydrotreatmentreaction, apreliminary study. Apliled Surface Science, Vol. 240, 48-62.

[10] Colín-Luna J.A., Zamora-Rodea E.G., Gonzalez-Brambila M.M., Barrera-Calva E., Rosas-Cedillo R., Medina-Mendoza A.K., García-Martínez J.C. (2018). Biodiesel production using immobilized lipase supported on a zirconium-pillared clay. Effect of the immobilization method International Journal of Chemical Engenieering 20170260, 1-10

Caracterización de los mecanismos de adsorción en una zeolita natural y un carbón activado

*T. Sandoval Ramírez, C. O. Castillo Araiza**
Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
Ciudad de México, México
*coca@xanum.uam.mx

***Resumen*— La contaminación del agua es un problema crítico en la actualidad, el agua es un recurso imprescindible y hasta cierto punto no renovable. Los procesos convencionales para el tratamiento de agua potable y residual están enfocados a la eliminación de productos contaminantes químicos y microbianos que representan un peligro para la salud pública y ambiental, sin embargo, la eficiencia de estos es cada vez más limitada. Los procesos avanzados de tratamiento de aguas residuales pueden resolver muchos de los problemas de calidad de agua, no obstante, estos métodos demandan un alto consumo energético, por lo que se requiere experiencia en ingeniería de capital e infraestructura. Particularmente, la industria textil produce cantidades importantes de efluentes con una concentración alta de colorantes. El método de adsorción para la eliminación de contaminantes ha demostrado ser el método más versátil y por lo tanto, es ampliamente utilizado debido a su naturaleza económica y facilidad de operación. En este trabajo se presenta una comparación entre dos adsorbentes: carbón activado y zeolita natural para remover el colorante Rodamina B. Se muestran los comportamientos de equilibrio de adsorción, cinética de adsorción y difusión entre los dos adsorbentes que presentan diferentes propiedades físicas.**

Keywords*— *Agua, mecanismos de adsorción, equilibrio de adsorción, cinética de adsorción, difusión.

I. INTRODUCCIÓN

Las fuentes no puntuales de aguas superficiales y subterráneas son importantes a nivel mundial en materia económica, ambiental y de salud humana. La eliminación de moléculas refractarias de los sistemas acuáticos es importante desde el punto de vista ambiental. Estas moléculas como los colorantes sintéticos, contienen en su estructura grupos azo-aromáticos que no pueden ser eliminados por los métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales. Por lo tanto, son descargadas a los cuerpos acuáticos y esto constituye sólo una pequeña proporción de la contaminación del agua pero tiene consecuencias ambientales y de salud importantes [1-3].

Los procesos convencionales para el tratamiento de agua residuales están enfocados a la eliminación de productos contaminantes químicos y microbianos que representan un peligro para la salud pública y ambiental. Sin embargo, la eficiencia de estos procesos es cada vez más limitada debido a dos nuevos desafíos [4]. El primero relacionado con la necesidad de mejorar la calidad del agua destinada para el consumo humano. El segundo, relacionado con la disminución de recursos hidráulicos y la reutilización de aguas residuales municipales e industriales, debido al crecimiento demográfico y al desarrollo industrial. Esto ha promovido la implementación de regulaciones cada vez más estrictas, que demandan reducir los niveles máximos de contaminantes permisible en las aguas residuales.

Los procesos avanzados de tratamiento de aguas residuales pueden resolver muchos de los problemas de calidad de agua. Para utilizar estos procesos de tratamiento de aguas, se ha sugerido su implementación acoplada a un proceso de tratamiento de agua convencional. Esta combinación puede tener un impacto si se utiliza adecuadamente, ofreciendo un enfoque eficaz y económico para hacer frente a los problemas ambientales actuales y futuros. Sin embargo, estos métodos requieren un alto consumo energético, por lo que se requiere experiencia en ingeniería de capital e infraestructura. Existen otros métodos de eliminación de contaminantes, entre los más importantes se encuentran la ósmosis inversa, intercambio iónico, precipitación y adsorción [2,5-8]. La adsorción, ha demostrado ser el método más versátil y por lo tanto más ampliamente utilizado debido a su naturaleza económica y facilidad de operación [2,9], dado a la simplicidad de diseño y costo inicial. En este sentido, el diseño de un adsorbedor depende de la selección del adsorbente, en términos de su costo, capacidad de adsorción, cinética de adsorción, y difusión a nivel del pellet.

En este trabajo se evaluó la adsorción de Rodamina B en una zeolita natural de bajo costo y abundante en México, y en carbón activado proveniente de cáscara de coco. Se llevaron a cabo experimentos a nivel laboratorio donde se caracterizó el equilibrio de adsorción, cinética de adsorción y difusión-adsorción a nivel del pellet.

II. METODOLOGÍA

A continuación, se presentan los procedimientos experimentales necesarios en el estudio de adsorción. En la primeray segunda sección se presentan los materiales y productos químicos utilizados, así como sus preparaciones previas. La tercera sección presenta el sistema de análisis, los procedimientos experimentales y la descripción de los equipos utilizados para los experimentos utilizando zeolita natural y carbón activado.

A. Adsorbato

El adsorbato utilizado para este estudio fue la Rodamina B (RhB) suministrado Sigma–Aldrich, su estructura molecular se muestra en la Figura 1. Este es un colorante que se utiliza para teñir diversos productos, tales como algodón, seda, papel, bambú maleza, paja y piel [10], por lo tanto, se puede encontrar en las aguas residuales de muchas industrias y laboratorios. Las propiedades del colorante se resumen en la Tabla 1. Un espectrofotómetro UV-Visible (HACH DR 3900) a una longitud de onda de 553 nm se usó para controlar la concentración de RhB mediante el uso de la ley de Beer-Lambert.

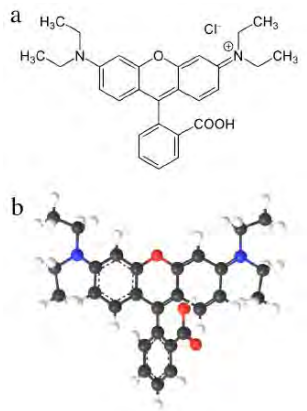


Figura 1. Estructura química del colorante Rodamina B. (a) Forma cationica; (b) Estructura en tres dimensiones.

Tabla 1. Propiedades del colorante Rodamina B.

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Nombre sugerido	Rodamina B	Solubilidad en agua	50
Número C.I.	45170	Solubilidad en etanol	1.47
Nombre C.I.	Violeta Básico 10	Tamaño molecular (nm)[a]	1.44x1.09x0.64
Clase	Rodamina	Fórmula empírica	$C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$
Ionización	Básica	Peso molecular	479.029
λ_{max} (nm)	553	Número CAS[b]	81-88-9

B. Adsorbentes

1) Zeolita natural

Uno de los adsorbentes que se estudió fue una zeolita natural (Clinoptilolita, ZN) obtenida de un yacimiento ubicado en el estado de Oaxaca en la región de Etla. Esta zeolita se caracteriza por ser abundante y de bajo costo (1 peso=kg). Antes de ser evaluada en los experimentos de equilibrio, cinéticos y difusivos, la zeolita fue molida y tamizada, seleccionando diferentes diámetros promedio de partículas de entre 0:043, 1 y 2:5 mm. Previamente a la utilización del adsorbente, este se sometió a un pretratamiento con la finalidad de eliminar las impurezas y así mejorar el rendimiento de la adsorción. Primero, se tamizó la ZN para obtener el tamaño de partícula deseado, se lavó con agua desionizada varias veces para eliminar el polvo adherido a la superficie de las partículas, se secó en una estufa a una temperatura de 110 °C por 24 horas y se almacenó en un recipiente cerrado. Para eliminar el aire que queda atrapado dentro de los poros de la ZN y que puede reducir el área superficial disponible, fue necesario llenar los poros con agua desionizada por un periodo de 30 minutos y posteriormente se dejó enfriar el agua.

2) Carbón activado

Se utilizó carbón activado (CA) granular comercial Nobrac Clarimex obtenido de la cáscara de coco que pasa por un proceso de carbonización a una temperatura de 800°C aproximadamente y el método de activación es vapor. Éste fue molido y tamizado, seleccionando el diámetro promedio adecuado que varía entre 0.044, 1 y 2.5 mm para los experimentos de equilibrio, cinéticos y difusivos. Previamente a la utilización del adsorbente, este se sometió a un pretratamiento con la finalidad de eliminar las impurezas y así mejorar el rendimiento de la adsorción. Primero, se tamizó el CA para obtener el tamaño de partícula deseado, se lavó con agua desionizada varias veces para eliminar el polvo adherido a la superficie de las partículas, se secó en una estufa a una temperatura de 120 °C por 12 horas y se almacenó en un recipiente cerrado.

C. *Caracterización de los adsorbentes*

El conocimiento de las características fisicoquímicas de los sólidos porosos utilizados como adsorbentes es fundamental para comprender y en su caso, explicar la interacción de este con el adsorbato en los diferentes procesos de adsorción. Por otro lado, los modelos matemáticos incluyen algunos parámetros físicos de la ZN o CA, como son la porosidad y la densidad de las mismas, por lo que es necesaria su caracterización.

a) Fisisorción de Nitrógeno

La aplicación de estudios de fisisorción (adsorción física) es adecuada para determinar el área superficial, la distribución de tamaños de poro de adsorbentes y el volumen del poro de adsorbentes, catalizadores y otros materiales. Para el presente trabajo se utilizó la adsorción de nitrógeno como técnica de caracterización de la zeolita natural y el carbón activado. El equipo empleado para la caracterización por adsorción de nitrógeno fue un AutosorbiQ.

b) Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X es la técnica de primordial importancia en la elucidación de estructuras, así como en la identificación cualitativa y cuantitativa de compuestos cristalinos. Por lo tanto, la estructura cristalina de la zeolita natural se determinó por difracción de rayos X (DRX) en un difactrómetro Kristalloflex D-500 (Siemens, Karlsruhe, Alemania) equipado con un tubo de ánodo de Cu y un monocromador de haz secundario. Los difractogramas a

temperatura ambiente en un entorno angular de 5 a 50 en 2 θ y una rapidez de barrido de 2 ° min^{-1}.

C. Equilibrio de adsorción

Los experimentos de equilibrio de adsorción se obtuvieron mediante un método de inmersión a diferentes concentraciones de RhB (10-300 mg/L) y temperaturas (20, 35 y 50 °C). Se alimentaron 10 matraces Erlenmeyer de vidrio Pyrex con capacidad de 100 ml, con 0.25 g de ZN y en el caso de CA con 0.04g con 50 ml de solución de RhB a la concentración inicial deseada, cada matraz es cubierto para evitar la evaporación de solución de RhB. La agitación de los matraces se realizó con el equipo Wiseshake Sho-1D a 200 rpm y calentado por una resistencia a la temperatura deseada. La concentración se determinó indirectamente midiendo la absorbancia en un espectrofotómetro DR Hach Company. Los datos obtenidos se usaron para calcular las concentraciones al equilibrio de RhB. La cantidad adsorbida de RhB al equilibrio (q_{ne}) se calculó mediante un balance de masa dado de la siguiente manera:

$$q_{ne} = \frac{V(C_{n0} - C_{ne})}{m} \quad (1)$$

Donde V es el volumen de solución de RhB alimentado al adsorbente, C_{n0} es la concentración inicial de RhB, C_{ne} es la concentración de RhB en fase líquida en equilibrio, y m es la masa de zeolita natural o carbón activado alimentada al adsorbente [11].

D. Cinética de adsorción

Los experimentos cinéticos intrínsecos se realizaron en el tanque agitado por lotes. Para llevar a cabo estos experimentos el sistema fue cargado con 500 ml de solución de Rodamina B con concentraciones de 20, 50, 100 y 300 mg/L y 2.5 g de ZN o 0.5 g de CA a un diámetro de partícula de 0.044 mm, con una velocidad de agitación de 200 rpm y a temperaturas de 25, 35 y 45 °C. Se monitoreo el cambio de la concentración en la fase fluida respecto al tiempo. La concentración se determinó indirectamente midiendo la absorbancia en un espectrofotómetro DR 2800 Hach Company.

El equipo utilizado para realizar los experimentos cinéticos intrínsecos es en un tanque agitado tipo Carberry de vidrio con capacidad de un litro, cuyas dimensiones son: 160 mm de alto, 102 mm de diámetro interior. La agitación se impulsó con un motor con selector y regulador de velocidad BDC-6015 (Caframo Limited, Ontario Canadá). La agitación se realiza utilizando como agitador una hélice de dos palas de 30 mm de largo y 15 mm de ancho cada una.

E. Difusión

En los experimentos realizados para determinar la difusividad en partículas de ZN y CA se utilizó el mismo tanque agitado tipo Carberry descrito anteriormente a las mismas condiciones, variando solamente el diámetro de partícula a 1 mm. La agitación se realizó utilizando un agitador con canastillas fabricadas de acero inoxidable tamiz US 30 en las cuales se depositó el material adsorbente. El ancho de las canastillas es de 3/10 del diámetro interno del tanque, las canastillas construidas con geometría rectangular de 60 mm de largo y 25 mm de alto. Se monitoreo el cambio de la concentración en la fase fluida respecto al tiempo. La concentración de la RhB se determinó indirectamente midiendo la absorbancia en un espectrofotómetro DR 2800 Hach Company.

III. Resultados

A. Caracterización de los adsorbentes

La isoterma obtenida mediante fisisorción de nitrógeno para la zeolita natural se presenta en la Fig. 2. La isoterma de adsorción-desorción observada fue de tipo IV. La condensación capilar y la evaporación capilar ocurrieron casi a las mismas presiones relativas pero no cambiaron la forma del ciclo de histéresis, lo que indica que existe en los mesoporos un equilibrio cinético de condensación-evaporación capilar. El ciclo de histéresis a presiones relativas altas fue una consecuencia de llenado de los poros con N_2 que se asocia con la morfología en la ZN [12]. El área superficial, el volumen de poro promedio y el diámetro de poro de la ZN se dan en la Tabla 2. El área superficial fue similar a las obtenidas por otras zeolitas naturales del mismo tipo (10-20 m^2/g) utilizadas para eliminar contaminantes de efluentes [13,14]. El volumen de los poros y el diámetro de los poros fueron mayores que las dimensiones de RhB (ver Tabla 1), lo que sugiere que RhB podría acceder a los poros del adsorbente sin restricciones de espacio [15].

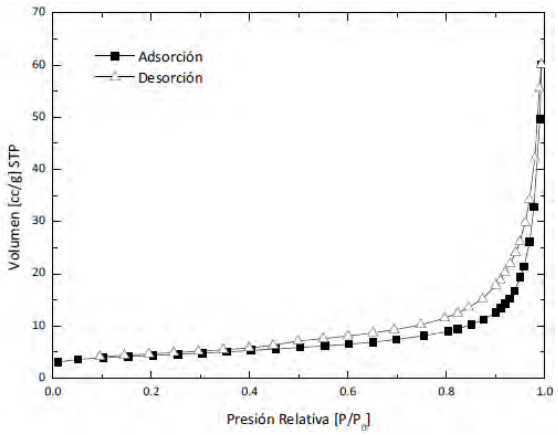


Figura 2. Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de la zeolita natural.

Tabla 2. Resultados de la adsorción de nitrógeno en zeolita natural y carbón activado.

Propiedades	Valores	
	ZN	CA
Área superficial (m^2 g^{-1})	14.34	773.23
Diámetro promedio de poro (nm)	15.14	3.421
Volumen de poro (cc g^{-1})	0.0543	0.045

La isoterma de adsorción de CA se presenta en la Fig.3. La isoterma de adsorción es de tipo IV, a partir del ciclo de histéresis se puede ver que se favorece la evaporación capilar. El análisis del carbón activado mediante esta técnica dio como resultado una área de 773.23 m^2/g. A partir de las curvas diferenciales de adsorción de nitrógeno (método BJH)

se determinó una distribución polimodal del tamaño de poro en la sección mesoporos. Poros con diámetro de 3.421 nm. En la Tabla 2 se observan los datos obtenidos por este método.

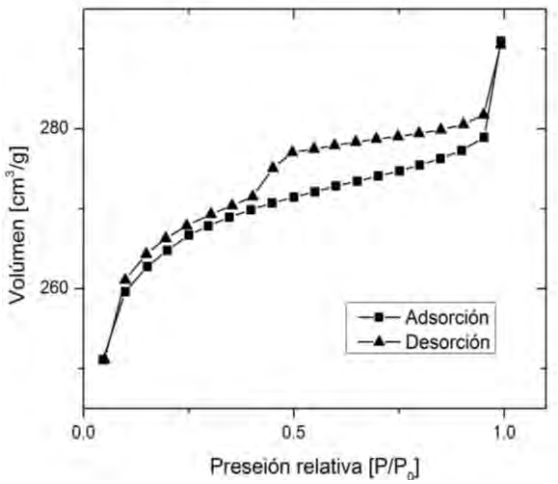


Figura 3. Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno del carbón activado.

a. Difracción de rayos X

En la Fig.4. se presenta el difractograma de rayos X (DRX) de la zeolita. Las especies cristalinas presentes en la zeolita se identificaron comparando los picos característicos que se muestra en el patrón DRX con la base de datos del difractómetro. Los mayores picos de intensidad corresponden a clinoptilolita y mordenita como las especies dominantes. El cuarzo (SiO2) también fue identificado como una impureza.

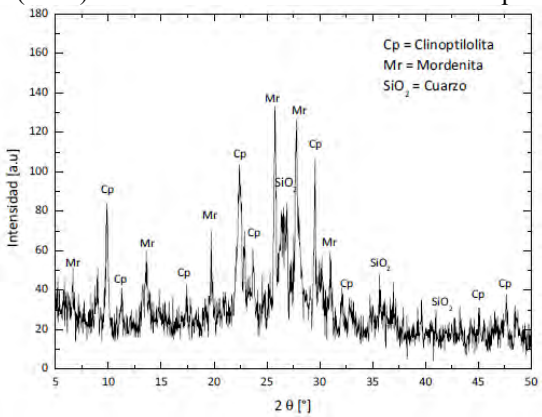


Figura 4. Difractograma de rayos X (DRX) de la ZN.

B. Equilibrio de adsorción

De los resultados experimentales que se muestran para la adsorción sobre la ZN, ver Fig. 5, se observa un comportamiento no lineal del equilibrio de adsorción para cada una de las temperaturas. Las curvas resultantes de la capacidad de adsorción presentan una pendiente decreciente al aumentar la concentración de equilibrio en la fase líquida siendo, por tanto, cóncavas, y elucidando el efecto de la difusión en la capacidad de adsorción. Se puede observar que en el equilibrio la cantidad adsorbida disminuye ligeramente con la temperatura, lo que indica la existencia de interacciones energéticas entre las moléculas de RhB y la zeolita natural, siendo el proceso de adsorción ligeramente exotérmico [16]. La disminución en la capacidad de adsorción se puede deber a que conforme la temperatura incrementa la energía vibracional de las moléculas de RhB adsorbidas es mayor a las fuerzas electrostáticas que permiten que las moléculas del colorante se unan a la superficie del sólido, por lo que al incrementar la temperatura, estas moléculas son desorbidas de la superficie del material, disminuyendo así la capacidad de adsorción. Dando como valor de 7.2 mg/g la capacidad máxima de adsorción.

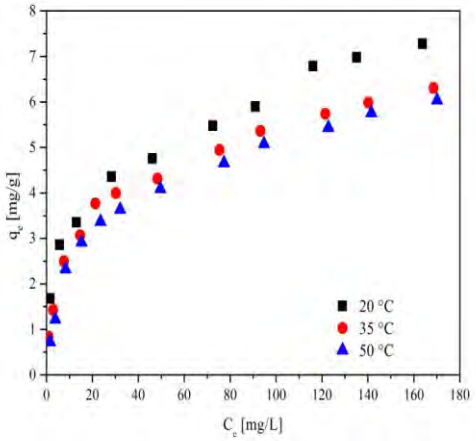


Figura 5. Isoterma de adsorción del colorante RhB sobre ZN a diferentes temperaturas.

En la Fig. 6 se observan los resultados obtenidos en la isoterma de adsorción sobre carbón activado, donde se puede apreciar dos comportamientos, a bajas concentraciones de adsorbato se adsorbe más colorante a altas temperaturas, sugiriendo que se tiene un proceso endotérmico, no obstante a altas concentraciones de equilibrio se adsorbe más colorante a bajas temperaturas sugiriendo que el proceso de adsorción es ligeramente exotérmico. Para poder analizar y entender mejor el comportamiento termodinámico se necesita emplear modelos matemáticos que describan el fenómeno que se presenta. El valor obtenido de la capacidad máxima de adsorción es de 44.8 mg/g.

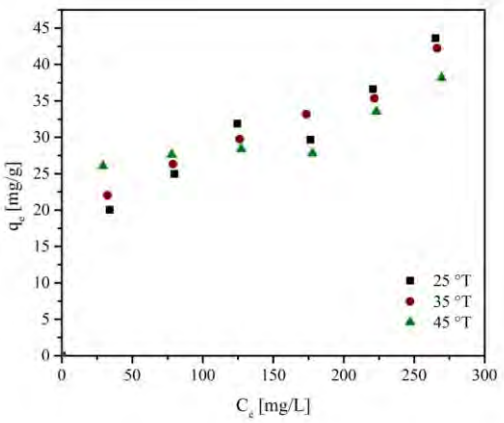


Figura 6. . Isoterma de adsorción del colorante RhB sobre CA a diferentes temperaturas.

C. Cinética de adsorción

a) Zeolita natural

La temperatura es un parámetro fundamental en la determinación de la cinética debido a que la temperatura de las aguas residuales varía ampliamente. Por esta razón se realizaron estudios de adsorción a diferentes temperaturas y los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 7.

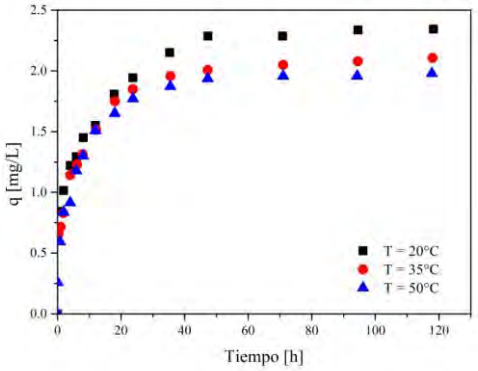


Figura 7. Efecto de la temperatura sobre la adsorción de RhB en ZN.

La disminución en la capacidad de adsorción confirmó la naturaleza exotérmica del proceso. Aparte de la naturaleza exotérmica, el proceso de adsorción podría ser controlado por el mecanismo de difusión. Como se ha verificado anteriormente, el efecto de la temperatura sobre la adsorción del colorante RB en la zeolita natural estudiada es opuesto. Como se observa en la Fig. 6, la disminución de la temperatura aumenta la cantidad de colorante adsorbido sobre la zeolita natural, ya que la curva experimental correspondiente a 20 °C está por encima de la de 35 °C, quedando por debajo de estas la curva de mayor temperatura 50 °C. La disminución en el porcentaje de adsorción con el aumento de la temperatura puede deberse a que el enlace físico entre los compuestos orgánicos (incluidos los colorantes) y los sitios activos del adsorbente se debilita conforme la temperatura aumenta. Además, también se incrementa la solubilidad del colorante debido a que las fuerzas de interacción entre el soluto y solvente son más fuertes que las del soluto y el adsorbente, por lo tanto es más difícil de adsorberse el soluto.

En la Fig. 8 se presentan los datos obtenidos de los experimentos realizados para diferentes concentraciones iniciales de RhB bajo condiciones de control cinético. En esta figura se observa que la capacidad de adsorción aumentó con el incrementó en la concentración inicial de RhB, como se observó en la obtención de la isoterma en los experimentos de equilibrio. Este comportamiento se atribuye a un incremento de la probabilidad de colisión entre las moléculas de RhB presenten en la fase fluida del sistema y los sitios activos de la ZN cuando incrementa la concentración del adsorbato en la fase fluida.

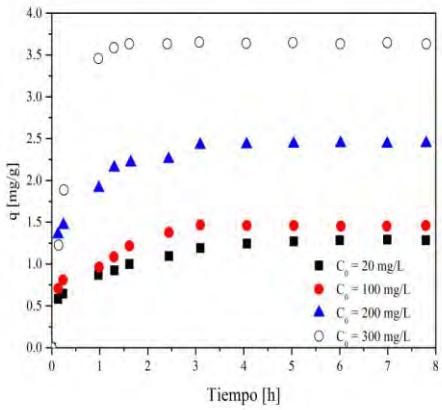


Figura 8. Efecto de la concentración inicial de RhB sobre su adsorción en ZN.

b) Carbón activado

En la Fig.9 se presenta el efecto de la temperatura sobre el carbón activado, donde se tiene mayor adsorción a una menor temperatura. En la Fig. 10 se muestran la cinética de capacidad de adsorción al variar la concentración inicial de la solución de RhB.

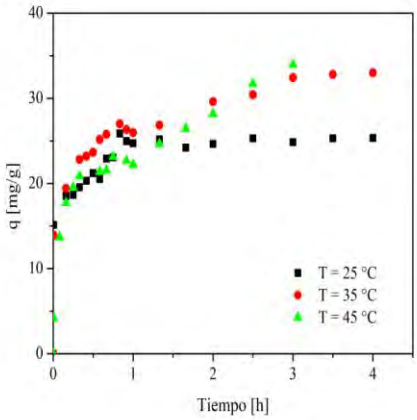


Figura 9. Efecto de la temperatura sobre la adsorción de RhB en CA.

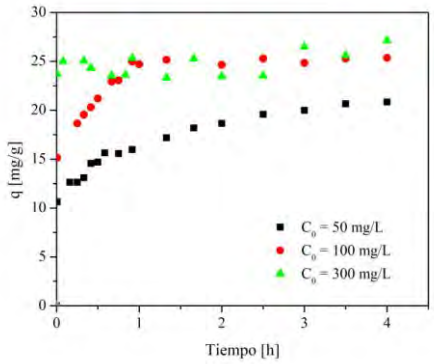


Figura 10. Efecto de la concentración inicial de RhB sobre su adsorción en sobre CA.

D. Difusión

a) Zeolita natural

La adsorción es un fenómeno superficial; como tal, el grado de adsorción es proporcional a la superficie específica, es decir, la parte de la superficie total que está disponible para la adsorción, por lo tanto, se estudió el efecto del tamaño de partícula sobre la adsorción del colorante RB. La Fig. 11 muestra los resultados experimentales obtenidos de una serie de experimentos realizados, utilizando rangos de tamaño de partícula diferentes. Como se muestra en la Fig. 11, la capacidad de adsorción aumentó con la disminución del tamaño de las partículas.

La disminución del tamaño de partícula nos conduce a un aumento en el área superficial y por lo tanto un aumento en las oportunidades de adsorción en la superficie externa del adsorbente. Además de la adsorción en la superficie externa del adsorbente también existe la difusión intra-partícula de la superficie exterior hacia dentro de los poros del material. La resistencia difusional al transporte de masa es mayor para las partículas grandes. Debido a diversos factores, como la longitud de la ruta difusional o resistencia del transporte de masa, tiempo de contacto y secciones bloqueadas de la partícula que no pueden ser utilizadas para la adsorción, por lo tanto, se sugiere que las moléculas del colorante RB no penetran completamente la partícula o que las moléculas del colorante RB se adsorben cerca de la superficie externa de la partícula.

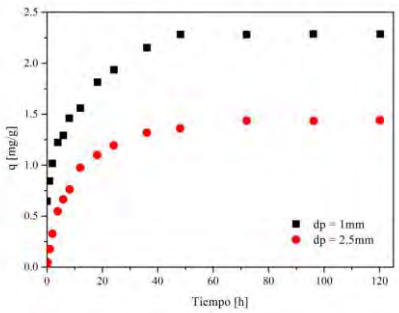


Figura 11. Efecto del tamaño de partícula de RhB sobre su adsorción sobre ZN.

b) Carbón activado

Se varió la concentración de la solución de RhB utilizando pellets de 1 mm para observar como es el comportamiento difusivo en el carbón activado. En la Fig. 12 se puede ver que a una concentración mayor se tiene una mayor remoción de RhB. Para poder entender mejor los fenómenos involucrados es necesario emplear modelos matemáticos que puedan describir el comportamiento y así, corroborar los experimentos.

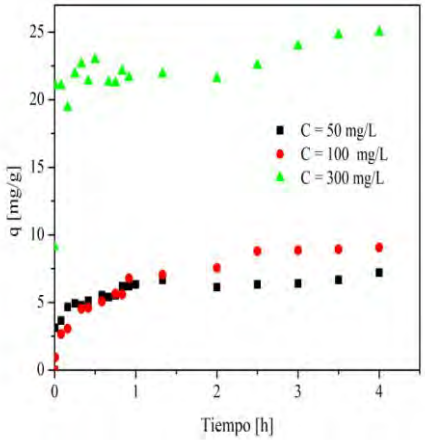


Figura 12. Efecto del tamaño de partícula de RhB sobre su adsorción sobre CA.

IV. Conclusiones

El proceso de adsorción de la Rodamina B en una zeolita natural y en carbón activado se caracterizó en dos etapas. En la primera se llevaron a cabo experimentos de equilibrio de adsorción, experimentos cinéticos intrínsecos de adsorción y experimentos de difusividad en partículas. El carbón activado es más eficiente que la zeolita natural, por lo que es conveniente implementar el uso del carbón activado para un segundo tratamiento de aguas residuales, a pesar que el costo de la zeolita natural sea mucho menor que la del carbón activado.

Referencias

[1] Spellman, F. R. (2008). Handbook of water and wastewater treatment plant operations (C. Press, Ed.).

[2] Diao, G., Chen, M., Shang, T., y Fang, W. (2010). Study on adsorption and desorption properties of the starch grafted p-tert-butyl-calix[n]arene for butyl rhodamine b solution.Journal of Hazardous Materials, 1-29.

[3] Gupta, A., Lata, H., Mor, S., y Garg, V. (2008). Removal of a dye from simulated wastewater by adsorption using treated parthenium biomass. Journal Hazardous Materials, 153 ,213-220.

[4] Reckhow, D. A., y Langlais, B. (1991). Ozone in water treatment.

[5] Rosenberger, S., Kruger, U., Witzig, R., Manz, W., Szewzyk, U., y M.Kraume. (2002). Performance of a bioreactor with submerged membranes for aerobic treatment of municipal waste water. Water Research, 36 , 413-420.

[6] Nakatsuka, S., Nakate, I., y Miyano, T. (1996). Membranes, drinking watertreatment by using ultrafiltration hollow fiber. Desalination, 106(1-3), 55-61.

[7] Kwon, H.-H., Lee, S.-A., Choo, K.-H., Lee, C.-H., Lee, H.-I., Hyeon, T., y Choi, W. (2006). Use of ultra_ltration membranes for the separation of

tio2 photocatalysts in drinking water treatment. Industrial & Engineering Chemistry Research, 40 , 1712-1719.

[8] Buser, H.-R., Balmer, M. E., Schmid, P., y Kohler, M. (2006). Plants, occurrence of uv filters 4-methylbenzylidene camphor and octocrylene in fish from various swiss rivers with inputs from wastewater treatment. Environmental Science and Technology, 40(5), 1427-1431.

[9] Selcan, K., Sismanoglu, T., y Kismir, Y. (2010). Single and binary adsorption of reactive dyes from aqueous solutions onto clinoptilolite. Journal of Hazardous Materials, 184 , 164-169.

[10] Hem Lata, Suman Mor, V.K. Garg y R.K. Gupta. Removal of a dye from simulated wastewater by adsorption using treated parthenium biomass. Journal of Hazardous Materials, 153:213–220, 2008.

[11] Castillo, C. O., Che, G., Dutta, A., Guzmán, G., Martínez, C. y Ruíz, R.S. (2015). Effect of diffusion on the conceptual design of a fixed-bed adsorber. El Servier, 149, 100-108.

[12] Gomonaj, V., Gomonaj, P., Golub, N., Szekeresh, K., Charmas, B., Leboda, R. (2000). Compatible adsorption of strontium and zinc ions as well vitamins on zeolites. Adsorption Science and Technology 18, 295-306.

[13] Camacho, L.M., Parra, R.R., Deng, S. (2011). Arsenic removal from groundwater by MnO2- modified natural clinoptilolite zeolite: effects of pH and initial feed concentration. Journal of Hazardous Materials 189, 286-293.

[14] Motsi, T., Rowson, N.A., Simmons, M.J.H. (2009). Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. International Journal of Mineral Processing 92, 42-48.

[15] Che, G., Martínez, C., Ruíz, R.S., Castillo, C.O., (2014). Modelling of a fixed bed adsorber based on an isotherm model or an apparent kinetic model. Revista Mexicana de Ingeniería Química, Vol. 13, No. 2, 539-553.

[16] Stephen Bui, Xenophon Verykios y Raja Mutharasan. In situ removal of thanol from fermentation broths. 1. Selective adsorption characteristics. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 4(4):1209–1213, 1985.

Efecto del contenido de Zn y Al en la SBA-15 sobre la adsorción de quinolina

A. Hernández-Luis [1], J. A. Colín-Luna [1], M. M. González-Brambila [1], H. H. León-Santiesteban [1], J. C. García-Martínez [*1]

[1] Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Departamento de Energía, Área de Análisis de Procesos, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa, CP. 02200, México, D. F.

jgarciam@azc.uam.mx

L. Alvarado -Perea [2]

[2] Universidad Autónoma de Zacatecas, Maestría en Ciencias de la Ingeniería, Ramón López Velarde 801, Calle Camino a la Bufa, Col. Centro, CP. 98000, Zacatecas, Zac.

leoap@uaz.edu.mx

Resumen — En esta investigación se realizó la adsorción de moléculas modelo representativas de compuestos nitrogenados y azufrados presentes en mezclas del diésel: quinolina (Q) y dibenzotiofeno (DBT), respectivamente, como un proceso previo a la hidrodesulfuración (HDS) para la obtención de diésel de ultra bajo contenido de S. Se utilizó un material mesoporoso del tipo SBA-15 variando el porcentaje de Zn de 4 y 6 % en peso. Además, se incorporó Al para modificar la acidez y mejorar la adsorción de moléculas nitrogenadas. Los experimentos se realizaron variando el contenido de Q desde 0 hasta 250 ppm de nitrógeno (N) y manteniendo la concentración del compuesto S (500 ppm de azufre (S) en DBT). Estos materiales se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX) y fisisorción de nitrógeno. Las pruebas se realizaron en un adsorbedor por lotes en fase líquida a presión atmosférica, temperatura de 313 K y agitación vigorosa (500 rpm). De acuerdo con los resultados de caracterización, después de la incorporación del Zn la SBA 15 conservó su arreglo hexagonal poroso y áreas superficiales cercanas a la original (ca. 650 m^2/g). Se determinó que la cinética de adsorción presentó un comportamiento de pseudo-segundo orden. Además, se obtuvieron los resultados en el equilibrio, mostrando que los resultados para la adsorción de la Q presentaron un comportamiento del tipo Langmuir. Estos adsorbentes presentaron una alta capacidad de adsorción para el compuesto nitrogenado, no obstante, se determinó que el catión de Al inhibe Zn como un sitio de adsorción del compuesto azufrado.

Keywords— *Adsorción, Langmuir, Freundlich, Quinolina, SBA-15*

I. Introducción

Uno de los principales procesos para obtener diésel con bajo contenido de S es la reacción de HDS, aunque también se tienen distintos tipos de compuestos que pueden inhibir los sitios activos necesarios para cumplir con las normas ambientales de 15 ppm de S [1,2]. Uno de los procesos en desarrollo para la eliminación de estos precursores de contaminantes es la adsorción, en dicho proceso, se presenta una transferencia de un material desde una fase hasta la superficie de un material adsorbente, en la cual se enlazan por fuerzas intermoleculares. La sustancia que se sitúa en la superficie se conoce como adsorbato y el material que se acumula en la superficie es el adsorbente. Se ocupa como tal en la industria del petróleo y química aplicada en la adsorción de saneamiento y purificación de las corrientes residuales de agua y para la deshidratación de gases. Para las aplicaciones industriales se ocupan adsorbentes porosos con una amplia área superficial interna, algunos materiales que reúnen estas características son el carbón activado, sílica gel, alúmina activa, SBA-15, SBA-16 y MCM-41 [3,5]. Uno de los materiales mesoporosos que ha llamado la atención es el material mesoporoso SBA-15 (Santa Barbara Acids), en el cual se incrementó el tamaño de poro y su estabilidad térmica [6]. Además, este material se puede sintetizar de forma rápida y utilizando fuentes de silicio de bajo costo. Los materiales SBA-15, no sólo se componen de un arreglo mesoporoso hexagonal, sino también de la combinación de microporos y mesoporos. Otro material adsorbente, el carbón activado, cuenta con área específica mayores de entre 300 a 4000 m^2/g, posee diámetros de poro cercanos a los 30 Å, sin embargo, en algunos trabajos, se ha reportado que sólo adsorbe el DBT con metales divalentes tales como: Zn, Cu y/o Ni [5]. Rui et al. [7], prepararon adsorbentes con Zn soportados en zeolitas, empleando como sales precursoras: $Zn(NO_3)_2$, $Zn(Ac)_2$ y $ZnSO_4$. Dichos autores muestran que la cantidad removida del compuesto azufrado aumentó en el siguiente orden: $ZnSO_4$ (20.3%) < Zn $(NO_3)_2$ (39.6%) < Zn $(Ac)_2$ (44.2%), por lo que existe un efecto del tipo de sal precursora. Kumar et al. [7] realizaron pruebas de adsorción de DBT a temperaturas entre 283-313 K con adsorbentes de Zn al 2 % peso soportados en carbón, encontrando hasta un 90% de remoción de S. Por lo que, en el presente trabajo, se realizaron experimentos de adsorción de Q en presencia de DBT utilizando como soporte SBA-15 modificado con Al, adicionalmente se agregó Zn como un sitio metálico que mejoré las propiedades de adsorción del DBT.

II. Metodología experimental y teórica

A. Metodología experimental

Para la síntesis de la SBA-15 se utilizó el método sol-gel de autoensamblado empleando Pluronic-P123 en una solución ácida y tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de Si. Previo a la incorporación del Zn, la SBA-15 se secó a 393 K por 6 h. Posteriormente, se empleó el método de impregnación incipiente para incorporar el Zn usando como sal precursora al Zn $(NO_3)_2$ 6•H_2O a contenidos de metal del 4 y 6 % en masa. El material obtenido se secó a temperatura ambiente por 24 h y calcinó a 573 K por 2 h, a este material se le designó por SBA-15 Zn (X). Los materiales se analizaron por DRX y fisisorción de nitrógeno. Las pruebas de adsorción se llevaron a cabo en recipientes de

vidrio enchaquetados para mantener una temperatura constante de 313 K y una presión atmosférica de 78 kPa. En una prueba típica a cada recipiente se le agregaron 40 mL de dodecano con Q como molécula nitrogenada a concentraciones de N desde 50 a 250 ppm y en presencia de 500 ppm de S con DBT como molécula precursora, en todas las pruebas se utilizaron 0.2 g del adsorbente.

Por medio de los resultados cromatográficos, se cuantificó la cantidad remanente del compuesto nitrogenado y azufrado para obtener por balance de materia la cantidad de adsorbato en el adsorbente y determinar así su capacidad de adsorción a través de la máxima adsorción, es decir la concentración en el equilibrio. La cantidad máxima adsorbida por unidad de masa de adsorbente se puede expresar de acuerdo con la ecuación (1).

$$q_e = \left(\frac{C_0 - C_e}{m}\right) V \qquad (1)$$

Donde q_e es la cantidad en el equilibrio adsorbida ($mmol_{adsorbato}/g_{adsorbente}$), V es el volumen de la sustancia adsorbida (adsorbato), m es la masa del material adsorbente, C_0 y C_e son las concentraciones inicial y final (en el equilibrio) de adsorbato (mmol/L), respectivamente.

B. *Metodología teórica*

En esta sección se presentan las ecuaciones que se utilizaron para el análisis cinético, así como las ecuaciones que describen el equilibrio termodinámico. En la ecuación 2 se presenta la ecuación de pseudo-segundo orden y la ecuación 3 se muestra la forma linealizada que sirve para determinar la constante cinética.

$$r = \frac{dq}{dt} = k_{ads}(q_e - q)^2 \qquad (2)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{ads} q_e^2} + \frac{t}{q_e} \qquad (3)$$

donde q es la cantidad de Q (mg g^{-1}) a un tiempo (min), k_{ads} (g mg^{-1} min^{-1}) es la constante de adsorción de pseudo-segundo orden y r es la velocidad de adsorción. La pendiente y el intercepto se obtiene de la gráfica lineal de t/q contra t y produce los valores de $1/q_e$ y $1/k_{ads}\, q_e^2$. El valor de q_e y k_{ads} se obtiene de la intercepción con la ordenada y de la pendiente, respectivamente. Cuando el factor de correlación R^2 es cercano a la unidad, indica que los resultados presentan un comportamiento de segundo orden.

Por otro lado, un modelo de adsorción comúnmente encontrado en estos procesos es el de Langmuir, el cual representa un modelo en monocapa, y que matemáticamente, puede ser expresado por la ecuación (4a) o bien en su forma lineal (4b). Este modelo considera que no hay interacción entre moléculas, una superficie lisa y que existe una monocapa.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \qquad (4\ a)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \qquad (4\ b)$$

Donde q_e es la cantidad máxima adsorbida en el equilibrio (mmol $g^{-1}{}_{adsorbente}$), C_e es la concentración final de adsorbato en el punto máximo de adsorción (mmol L^{-1}), K_L es la constante de equilibrio para la isoterma de Langmuir. Para determinar el modelo correspondiente al sistema adsorbente-adsorbato analizado, se observa que los datos se ajusten al modelo lineal considerando un factor de correlación (R^2) cercano a la unidad.

III. Resultados experimentales

En esta sección se presentan los resultados experimentales, tanto de caracterización, como los que se realizaron para la adsorción de la Q en presencia de DBT.

A. *Resultados de caracterización*

En primer lugar, se muestran los resultados de caracterización de DRX en la Figura 1. Se puede observar que a bajo ángulo, se presentan las reflexiones basales características de la SBA-15 sin Al en las posiciones en 2θ igual a 0.5, 1.5 y 1.75 correspondientes a los planos (100), (110) y (200), respectivamente (Figura 1 a)). Estas reflexiones permanecen inalterables cuando se agregó Al, aún después de agregar el Zn, esto se puede observar en la Figura 1 b).

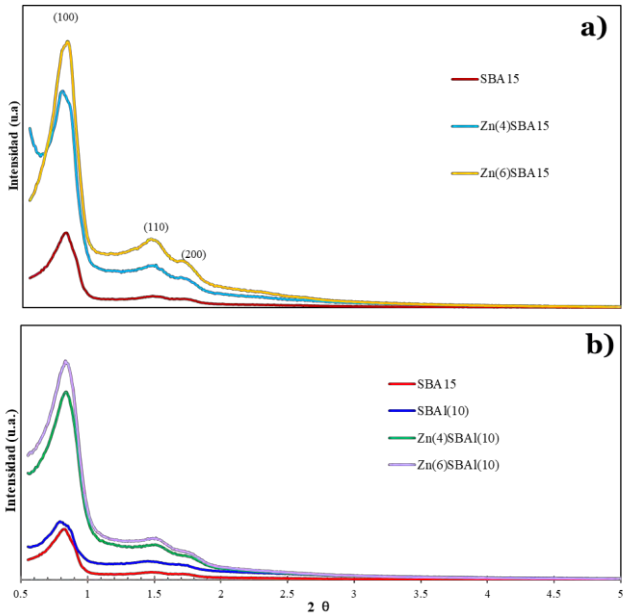


Figura 1. Difractograma a) Zn(X%) SBA15, b) Zn(X%) SBAl(10), a ángulo bajo.

Además, en la Figura 2 se presentan los resultados de fisisorción, las isotermas son del tipo IV y lazo de histéresis tipo H1, característico de poros cilíndricos de tamaño altamente uniforme. Se puede observar que en la Figura 2 a) se presentan los resultados sin Al y con Zn, y en la Figura 2 b) con Al con una relación de 10, se puede observar que al tener Al se disminuyó el lazo de histéresis, así como en ambos casos no se nota en gran medida el cambio en el contenido de Zn.

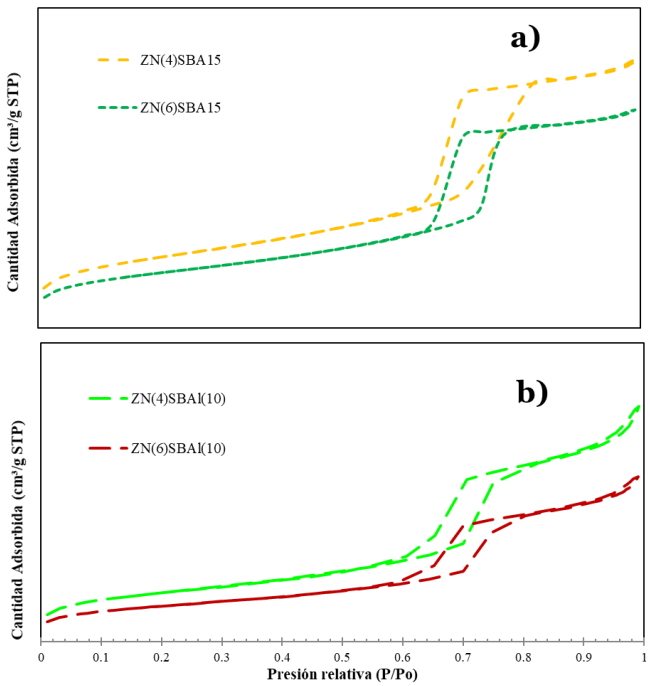


Figura 2. Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno con adsorbente a) de Zn(%X) y soporte SBA-15 y b) Si/Al=10 y soporte SBA-15.

En la Tabla 1, se muestran los valores del área superficial, volumen de poro, diámetro de poro, distancia inter planar, parámetro de celda y espesor de pared de los dos materiales utilizados a diferente contenido de cinc. No se detectaron cambios al aumentar el contenido de Zn de S_{BET}, V_P, d_P y E_P de la SBA-AlZn(4) y SBA-AlZn(6), porque la incorporación del Zn no modificó el arreglo poroso pero si su área específica con respecto a la SBA original.

Tabla 1. Propiedades texturales para los dos materiales variando el contenido del Zn SBA-15 (X% Zn).

SBA-15 $^{Si}/_{Al}$ = 10 Zn(X%)						
SBAAlZn(%X)	S_{BET} (m^2/g)	V_p (m^3/g)	d_p (nm)	$d_{(100)}$ (nm)	a_0 (nm)	E_p
4	371.84	0.67	6.87	10.76	12.42	5.55
6	360.50	0.64	6.86	10.5	12.12	5.26

A continuación, se muestran los resultados de adsorción para los materiales utilizados en la presente investigación.

B. Resultados de adsorción

En esta sección, se presentan los resultados de las pruebas de adsorción utilizando los dos adsorbentes, a 313 K y presión atmosférica. Se determinó que el DBT no se adsorbe de manera sustancial en cualesquiera de los dos adsorbentes. Por lo tanto, los procesos de adsorción que se muestran a continuación son los obtenidos para la adsorción de Q, tanto de la cinética de remoción y de las isotermas de adsorción al equilibrio.

En la Figura 3 se muestran los valores de adsorción de N con el material SBA15 Zn (4%), se muestra que, a concentraciones menores de 250 ppm, se alcanza rápidamente el equilibrio a un tiempo menor de 5 min, en este tiempo, la adsorción ocurre rápidamente. Con el paso del tiempo la concentración ocurre lentamente, tendiendo el equilibrio. Cabe mencionar que las líneas continuas representan los valores obtenidos del modelo de pseudo segundo orden, donde se puede observar que se presentó un buen ajuste a los datos experimentales.

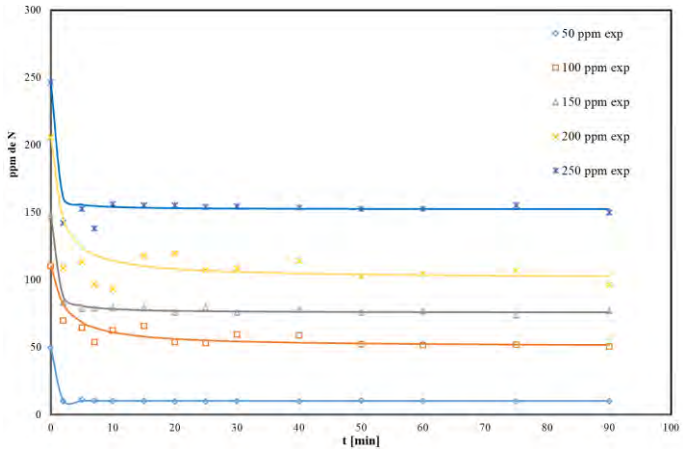


Figura 3. Variación de la cantidad de nitrógeno en función del tiempo a diferentes concentraciones iniciales de Q utilizando Zn (4%) SBA15 a 313K y presión atmosférica.

En la Figura 4, se muestran los resultados obtenidos para la determinación de la constante cinética de pseudo segundo orden, considerando la ecuación 3 en su forma linealizada para el adsorbente al 4 % peso de Zn. El factor de correlación en todos los casos fue arriba de 0.95, por lo cual se tiene un buen ajuste al considerar esta cinética. Se determinaron los valores de la adsorción al equilibrio (q_e), la constante cinética de adsorción (k_{ads}), la concentración al equilibrio y el porcentaje de remoción.

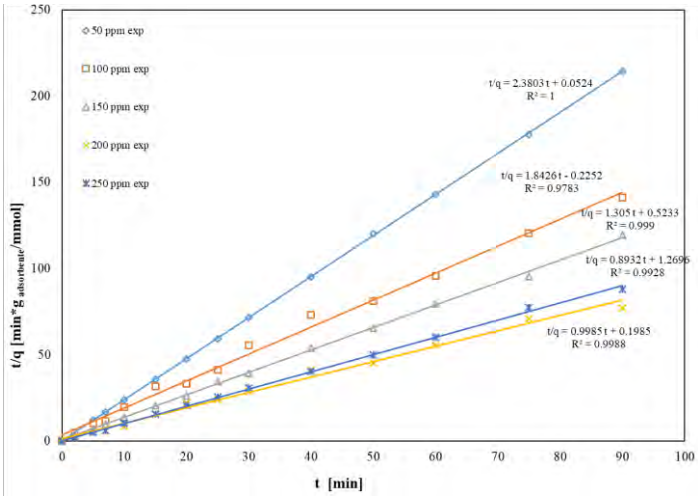


Figura 4. Análisis cinético utilizando el modelo de segundo orden en diferentes concentraciones iniciales de Q utilizando Zn (4%) SBA15.

Además, en la Tabla 2 se observa que, al aumentar la concentración de N, la adsorción al equilibrio se incrementó progresivamente. El valor de la constante de adsorción presentó el valor máximo (108.08 $g_{ads}mmol^{-1}min^{-1}$) a la menor concentración de N (50 ppm N), mientras que a concentraciones mayores disminuyó. Por último, la mayor remoción de N se presentó a 50 ppm de N.

Tabla 2. Resultados cinéticos de quinolina con SBA-15 (4% Zn).

Concentración		*qe*	*k_{ads}*	*C_e*	*Remoción*
ppm	*C_0 [mmol/L]*	*[mmol/$g_{adsorbente}$]*	*[$g_{adsorbente}$/mmol*min]*	*[mmol/L]*	*%*
50	2.66	0.420	108.08	0.54	79.68
110	5.90	0.543	15.08	3.17	46.16
147	7.88	0.766	3.25	4.05	48.63
206	11.01	1.120	0.63	5.40	50.98
246	13.16	1.002	5.02	8.14	38.14

Por otro lado, al 6% de Zn los valores de q_e presentaron valores similares al del 4%, mientras que para el caso de la constante de adsorción disminuyeron dos órdenes de magnitud para un contenido de N de 50 ppm y un orden de magnitud para los demás casos, excepto para 200 ppm de N. Estos resultados indican que la adsorción es más rápida al 4% de Zn y que el porcentaje de remoción se mantiene constante con el contenido del compuesto nitrogenado.

Tabla 3. Resultados cinéticos de quinolina con SBA-15 (6% Zn).

Concentración		q_e	k_{ads}	C_e	**Remoción**
ppm	C_0 [mmol/L]	[mmol/$g_{adsorbente}$]	[$g_{adsorbente}$/mmol*min]	[mmol/L]	**%**
59	3.175	0.36	9.07	1.40	56.04
103	5.506	0.59	1.04	2.54	53.82
161	8.589	0.99	0.37	3.64	57.57
207	11.067	1.15	0.19	5.29	52.23
262	13.980	1.00	0.47	8.97	35.82

De acuerdo con la Figura 5, el comportamiento que presentaron los materiales con respecto a la adsorción de la Q fue del tipo Langmuir. En la Figura 5(a) se presentan los valores sin Al con los dos adsorbentes. Se puede observar que a una concentración de 5.5 mmol L^{-1} y con 4% de Zn se tiene un mayor valor de q_e (1.6 mmol g $_{adsorbente}^{-1}$) que el obtenido con el adsorbente modificado con Al. Estos resultados indicarían que el Zn inhibe la adsorción del compuesto nitrogenado a pesar de la acidez proporcionada por el catión de Al.

En la Tabla 4, se presentan los resultados de la isoterma de Langmuir para el adsorbente de SBA-15 con 4 % en peso de Zn. Se puede observar que para este adsorbente el valor de q_m es similar al obtenido con 6 % de Zn, mientras que al comparar los resultados de la constante de adsorción es mayor al 4%, por lo que la adsorción se favorece a este contenido del metal.

Tabla 4. Parámetros del modelo de Langmuir para la adsorción de compuestos nitrogenados.

Contenido de Zn(%X)	q_m [mmol/$g_{adsorbente}$]	K_L [L/mmol]	Ecuación	R^2
4	1.941	0.868	$q_e = \frac{1.684\, C_e}{1 + 0.868\, C_e}$	0.927
6	2.244	0.386	$q_e = \frac{0.866\, C_e}{1 + 0.386\, C_e}$	0.994

Por último, se presentan las conclusiones obtenidas en la presente investigación.

IV. Conclusiones

Con respecto a la caracterización, se tiene que a partir de la difracción de rayos X se tiene la estructura característica de los materiales mesoporosos del tipo SBA-15. Al agregar el Zn, no se modificó la estructura característica de estos materiales. Además, de los resultados de fisisorción no se presentó un cambio al modificar el contenido de Zn. Por último, al incrementar el contenido del Zn se disminuyó el área superficial.

Al evaluar la cantidad adsorbida de S y N, se obtuvo una mayor remoción de compuestos de N, en todos los materiales probados experimentalmente a comparación con los de S, ya que al utilizar SBA15Zn(%X), se presentó que a contenidos de Zn (4 % y 6%) se tiene mayor adsorción de Q a concentraciones altas. La remoción de azufre fue mínima con respecto a la molécula nitrogenada, que en este caso fue la Q. Los resultados de adsorción de N presentaron el comportamiento de Langmuir, lo que significa que se adsorbe en una monocapa la Q.

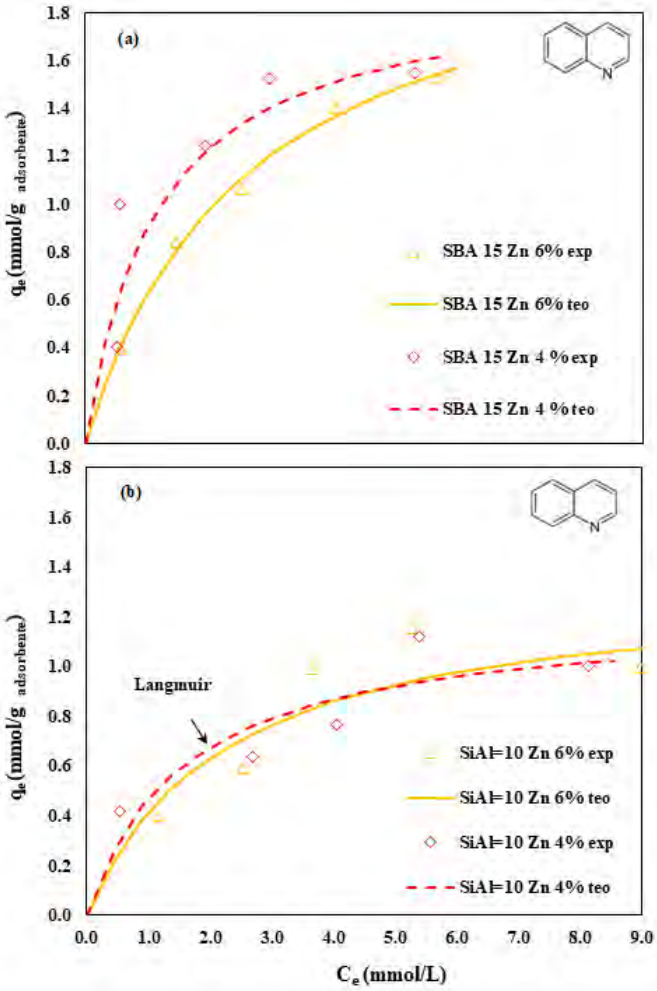


Figura 5. Adsorción en el equilibrio en función de la concentración en el equilibrio para la determinación de las isotermas de adsorción variando el contenido de Zn en peso sin Al (a) y con la relación Si/Al=10 (b).

Reconocimientos

Adriana Hernández Luis agradece al área de Análisis de Procesos, al laboratorio y a la UAM-Azcapotzalco por el apoyo recibido para llevar a cabo el proyecto terminal.

Referencias

[1] García-Martínez J.C., Castillo-Araiza C.O., De los Reyes-Heredia J.A., Trejo, E., Montesinos A., Kinetics of HDS and of the inhibitory effect of quinoline on HDS of 4,6-DMDBT over a NiMoP/Al2O3 Catalyst: Part I. Chemical Engineering Journal. 210, 53-62 (2012).

[2] Song C., Ma X., Ultra-deep Desulfurization of liquid Hydrocarbons fuels: Chemistry and Process. International Journal of Green Energy. 2, 167–191 (2004).

[3] García-Martínez J.C., González Uribe H.A., González-Brambila M.M., Colín-Luna J.A., Escobedo-García Y.E., López-Gaona A., Alvarado-Perea L. Selective adsorption of nitrogen compounds using silica-based mesoporous materials as a pretreatment for deep hydrodesulfurization. Catalysis Today. 305, 40-48 (2018).

[4] García-Martínez J.C., González Uribe H.A., González-Brambila M.M., Flores del Río N.G., López-Gaona A, Alvarado-Perea L., Colín-Luna J.A., Effect of Ni on MCM-41 in the Adsorption of nitrogen and sulfur Compounds to Obtain Ultra-Low-Sulfur Diesel, Topics in Catalysis, 61 (15-17) (2018) 1721-1733

[5] Chi. He., Gaoshan M., Bitao. Xu., Jin Cui a Jinglian Zhao. (2017). Phenolic resin-derived activated carbon-supported divalent metal as efficient adsorbents (M--C, M=Zn, Ni, or Cu) for dibenzothiophene removal. Environmental Science and Pollution, 24.782–794.

[6] Meynen. V., Cool. P., Vansant. E. F. (2007). Synthesis of siliceous materials with micro- and mesoporosity. Microporous and Mesoporous Materials. 104. 26-38.

[7] Rui, J., Liu, F., Wang, R., Lu, Y., Yang, X. "Adsorptive desulfurization of model gasoline by using different zn sources exchanged NaY zeolites". Molecules. 22 (2017) 305.

[8] Kumar.T.S., Chandra. S. V., Prasad B. "Binary Isotherm Modeling for Simultaneous Desulfurization and Denitrogenation of Model Fuel by Zinc Loaded Activated Carbon". International Journal of Chemical Reactor Engineering.15 (2017) 2194-5748.

Modelado CFD del aprovechamiento del calor residual de una celda de combustible mediante un sistema termoeléctrico

Apolo Rojas Avila, Julio Valle Hernández
Maestría en Ingeniería Aeroespacial
Universidad Politécnica Metropolitana de Hidalgo
Pachuca Hidalgo, México
apolorojasavila@upmh.edu.mx

Julio Valle Hernandez, Raúl Roman Aguilar, Víctor Castillo Jiménez,
Escuela Superior de Apan
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Apan Hidalgo, México
jvalle@upmh.edu.mx

Resumen— **Una celda termoeléctrica tiene la capacidad de generar una diferencia de potencial eléctrico a partir de un gradiente de temperaturas aplicada en sus extremos, este fenómeno se conoce como efecto Seebeck. A su vez, una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que genera energía eléctrica a partir de una reacción química, donde iones de hidrógeno reaccionan con oxígeno a través de una membrana de intercambio protónico (celda tipo PEM). Los productos de la reacción son energía eléctrica, vapor de agua y calor residual.**
En este trabajo se presenta un análisis energético del aprovechamiento del calor residual de una celda de combustible tipo PEM, a partir de la implementación de un sistema termoeléctrico. Para dicho análisis se simuló la transferencia de calor en CFD, la cual permite determinar el gradiente de temperatura en cada módulo del sistema termoeléctrico y sobre la celda de combustible. El análisis CFD se realizó para dos configuraciones; termoeléctrico sin disipador y con disipador, obteniéndose una diferencia de 25 °C entre configuración. Como resultado se obtiene la ganancia de potencial eléctrico, aproximadamente 0.16 V por cada centímetro cuadrado de modulo termoeléctrico, a partir del gradiente de temperatura, así como la eficiencia de cogeneración eléctrica de la celda de combustible. La importancia del análisis radica en que al poder estimar el aprovechamiento del calor residual de la celda de combustible permitiría reducir el consumo de hidrógeno y por consiguiente reducir los costos relacionados a la producción del mismo.

Keywords— Cogeneración; Celda de combustible; Sistema termoelectrico.

I. INTRODUCCIÓN

Debido al incremento en el costo de los combustibles derivados del petróleo, así como de la emisión de gases contaminantes, ha generado la necesidad de desarrollar sistemas que permitan incrementar, en la medida de lo posible, la eficiencia de distintas formas de generación de energía eléctrica.

Una de las alternativas para la generación de energía eléctrica limpia es la implementación de celdas de combustible. Una celda de combustible se define como un dispositivo electro químico con la capacidad de convertir la energía química de un combustible directamente en energía eléctrica por lo que su eficiencia oscila entre 30 y 65 %, dependiendo del sistema utilizado [3]. Estas celdas regularmente no utilizan sistemas de cogeneración para el aprovechamiento del calor residual obtenido de combinar hidrogeno con oxígeno, reacción general de la electrolisis. Al implementar un sistema de cogeneración mediante un sistema termoeléctrico, de efecto Seebeck, es posible aprovechar parte del calor residual para la generación de energía eléctrica la cual puede sumarse a la generada por la celda.

Las celdas de combustible tipo PEM son aplicables ampliamente en sectores como el aeronáutico, militar, de transporte, entre otros, debido a que no tienen partes móviles por lo que el desgaste es poco [3].

Las celdas PEM se diferencian de otras celdas debido a que cuentan con una fase solida en la membrana de intercambio protónico en la cual se lleva a cabo el proceso de separación de electrones. En este tipo de celda el electrolito es una membrana de intercambio iónico la cual trabaja hidratada debido a que el producto es agua. Para evitar que la membrana se dañe se debe controlar la temperatura, este tipo de celdas trabajan en un rango de 80 a 120°C [1,2,5].

Las reacciones químicas que se llevan a cabo en el ánodo y cátodo respectivamente son:

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$$

$$1/2H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$$

De manera general los productos son energía eléctrica, vapor de agua y calor residual; estos a partir de los reactivos que son hidrógeno y oxígeno, reacción 3.

$$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O + \text{Electricidad} + \text{Calor}$$

Estas pilas de combustible tienen aplicaciones diversas debido a que se pueden diseñar en función a la aplicación requerida ya sean estacionarias y/o portátiles, dependiendo de sus dimensiones y potencia generada [4,6,7].

El efecto Seebeck fue descubierto en 1823 por el alemán Thomas Jhoann Seebeck quien se dio cuenta que en un circuito

cerrado compuesto de dos metales diferentes en contacto, con uniones a diferentes temperaturas, genera una diferencia de potencial eléctrico [11].

Para determinar el calor que entra en el termoeléctrico, calor de la cara del termoeléctrico con mayor temperatura (T_h), se considera la conducción de calor y la generación de energía eléctrica mediante el efecto Seebeck (considerada como sumidero de calor S_{cal}). Para el calor de salida en la cara de menor temperatura (T_c) se puede determinar a partir de la diferencia entre el calor de entrada y la energía generada por el generador termoeléctrico (TEG por sus siglas en ingles).

La potencia generada, como se muestra en la figura 1, se determina a partir del potencial eléctrico (V) generado mediante el efecto Seebeck multiplicado por la corriente (I).

La cogeneración y generación de energía a partir de sistemas termoeléctricos ha tenido múltiples aplicaciones en diferentes sectores como el aeroespacial para la generación de energía eléctrica en las sondas como la Voyager y Cassini, sensores de aeronaves, el aprovechamiento del calor residual en motores a Diesel o incluso en toberas de helicópteros [8,9,10].

Debido a que entre las principales ventajas de los TEGs se tiene no requerir mantenimiento por periodos largos, alrededor de 30 años en el caso de las sondas de la NASA, y su funcionamiento no se limita por la altitud a la que operen.

Con base en los resultados obtenidos en aplicaciones de generación y cogeneración se plantea la aplicación del sistema termoeléctrico para el aprovechamiento del calor residual de la celda tipo PEM, mediante un análisis CFD.

II. Metodologia

A. *Selección de la celda de combustible y generador termoeléctrico.*

Se considero la celda tipo PEM debido a las temperaturas que opera y las temperaturas para las que están diseñados los TEGs comerciales, ya que los termoeléctricos que soportan altas temperaturas tienen costos más elevados, en comparación con los TEGs comerciales de menores temperaturas. Así como la versatilidad de aplicación de este tipo de celdas, como se mencionó en la introducción.

Regularmente los módulos termoeléctricos comerciales se diseñan para temperatura máxima de 230 °C, en la cara caliente, debido a la temperatura de fusión de la soldadura con que se unen los segmentos termoeléctricos que componen cada módulo.

Los materiales semiconductores de los cuales están compuesto los módulos termoeléctricos es Telururo de Bismuto material el cual tiene un alto valor de figura de mérito en las temperaturas de operación alrededor de 100 °C [9]. Temperaturas a las que opera una celda tipo PEM aproximadamente.

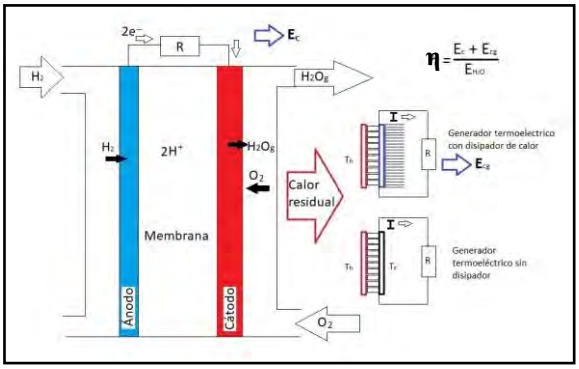
B. *Condiciones de operación del termoelectrico*

Para el sistema de generación termoeléctrica se considera que la celda de combustible opera a temperaturas relativamente bajas con las cuales se tiene una temperatura en la cara caliente (T_h) del TEG, alrededor de los 80 °C, en condiciones de presión atmosférica y temperatura ambiente de 20 °C. Para el enfriamiento de la cara con menor temperatura (T_c), del termoeléctrico, se utiliza convección natural de 100 w/m^2K, para los casos con y sin disipador de calor.

La generación de energía eléctrica de una celda de combustible PEM es de alrededor de 250 KW por lo que la energía generada por el sistema de cogeneración deberá incrementar dicha potencia eléctrica en función a el calor residual aprovechado.

En la figura 2 se muestra el diagrama general de la cogeneración a partir del calor residual de la celda de combustible, así como el aumento en la eficiencia (η) debido a la energía eléctrica de cogeneración (E_{cg}) sumada a la energía eléctrica de la celda (E_c).

Fig. 2. Diagrama del aprovechamiento del calor residual, de una celda de combustible tipo PEM, mediante un sistema termoeléctrico.



C. *Materiales y dimensiones del termoeléctrico*

Los módulos termoeléctricos comerciales tienen medidas de aproximadamente 16 cm^2 los más pequeños. Considerando que los gradientes de temperatura son muy similares en cada termogenerador, a partir de un modelo reducido (1), se puede escalar el potencial eléctrico ya que es acumulativo, en la misma proporción, por cada par semiconductor n-p.

Para el modelo de la transferencia de calor se utilizaron las propiedades de la tabla 1 y 2, así como las dimensiones mostradas en la tabla 3 para el módulo termoeléctrico con y sin disipador de calor.

Tabla 1.

Propiedades del material tipo-n (Bi_2Ti_3) [10].	
Propiedad	***Valor***
Coeficiente de Seebeck (α)	-190 $\frac{\mu V}{K}$
Conductividad térmica (k)	1.8 $\frac{W}{mK}$
Resistividad eléctrica (ρ)	$2.11x10^{-4}\ \Omega * m$

Como se puede apreciar en las tablas 1 y 2 se consideran los materiales semiconductores como disímiles, por lo que la generación de potencial eléctrico será ligeramente diferente para cada segmento termoeléctrico dependiendo de su dopaje.

Tabla 2.

Propiedades del material tipo-p (Bi_2Ti_3) [10].	
Propiedad	**Valor**
Coeficiente de Seebeck (α)	$200\ \frac{\mu V}{K}$
Conductividad térmica (k)	$1.6\ \frac{W}{mK}$
Resistividad eléctrica (ρ)	$1.4x10^{-5}\ \Omega * m$

Al mencionar segmento termoeléctrico se hace referencia a los semiconductores dopados ya sea tipo p o n de los que se compone un módulo termoeléctrico, como se muestra en la figura 2.

Tabla 3.

Características del termoeléctrico modelado.	
Altura del segmento termoeléctrico	0.17 cm
Ancho y profundidad del segmento termoeléctrico.	0.1 cm
Espesor de las cubiertas cerámicas	0.03 cm
Área del termoeléctrico	0.8 cm^2
Número de segmentos termoeléctricos	20

Refiriéndonos al segmento termoeléctrico como el semiconductor ya sea tipo p o n de los que está compuesta un módulo termoeléctrico (figura 2).

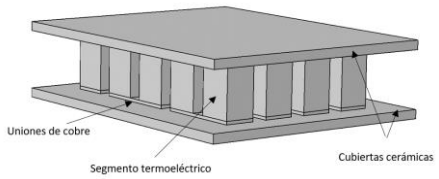


Fig. 2. Modulo termoeléctrico

D. Transferencia de calor en el termoeléctrico

A partir de un balance de energía en el termoeléctrico se llega a la ecuación 1. Considerando estado estacionario y propiedades (como el coeficiente de Seebeck, la conductividad térmica y eléctrica) constantes para la transferencia de calor a través del segmento termoeléctrico. La generación de energía eléctrica por efecto Seebeck, desde el punto de vista de la transferencia de calor se toma como sumidero (S_{cal}).

$$Q_{in} = \frac{k}{L}(T_h - T_c) + S_{cal} \qquad (1)$$

Como se puede observar en la imagen 1 el calor residual de la celda es el calor de entrada del sistema termoeléctrico.
El extremo de la cara fría (T_c) se utiliza la ecuación de enfriamiento de Newton en la que se enfria por convección natural tomando como referencia la temperatura del fluido (T_∞) de 20 °C (2).

$$-k\frac{dT}{dx} = h(T_c - T_\infty) \qquad (2)$$

En la figura 3 se muestran las condiciones de frontera para cada segmento termoeléctrico, así como la transferencia de calor a través del mismo. Donde se tiene la temperatura de entrada para la cara caliente (condición de Dirichlet) y el flujo de calor en la cara fría (condición de Von Newman), k representa la conductividad térmica del material, L la longitud del segmento termoeléctrico, α el coeficiente de Seebeck y P_{Elec} la potencia eléctrica generada.

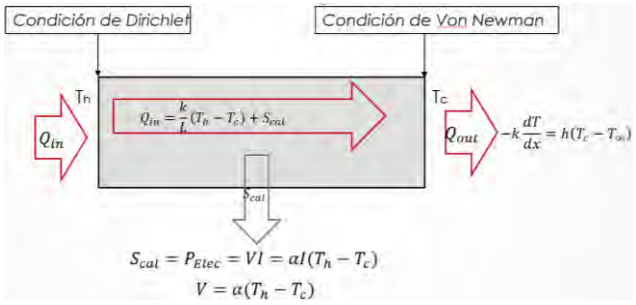


Fig. 3. Transferencia de calor a través de un segmento termoeléctrico.

Para el caso 2 en que se considera un disipador de aluminio unido al módulo termoeléctrico, como se muestra en la figura 4, la transferencia de calor por conducción (Qc) a través del aluminio, así como en las cubiertas de cerámica se determina a partir de la ecuación 3 en la que se considera únicamente la transferencia de calor con propiedades constantes.

$$Q_c = \frac{k}{L}(T_h - T_c) \qquad (3)$$

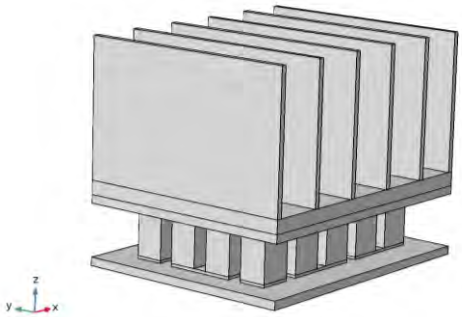


Fig. 4. Modulo termoeléctrico con disipador de calor.

La figura de mérito (ZT) de un material termoeléctrico se utiliza para determinar que tan optimo es un material y la eficiencia máxima del TEG es función de dicha figura de mérito (4).

$$ZT = \frac{\alpha^2 \rho}{k} T \qquad (4)$$

De manera general la eficiencia del sistema se determina a partir de la ecuación 5 en la que E_{cg} representa la energía eléctrica de cogeneración, E_c es la energía eléctrica que entrega la celda y E_{H2} es la energía proporcionada por el hidrogeno.

$$\eta = \frac{E_c + E_{cg}}{E_{H2}} \qquad (5)$$

Para determinar la potencia eléctrica (P_{Elec}) generada se consideran las perdidas por efecto joule (6).

$$P_{Elec} = Q_{in} - Q_{out} - RI^2 \qquad (6)$$

III. Resultados

Los resultados se dividen en termoeléctrico sin disipador de calor y con disipador de calor bajo las mismas condiciones de operación.

A. Distribución de temperatura y potencial electrico sin disipador de calor

Como se muestra en la figura 5 el gradiente de temperaturas en los extremos del módulo termoeléctrico sin disipador de calor es de aproximadamente 16 °C.

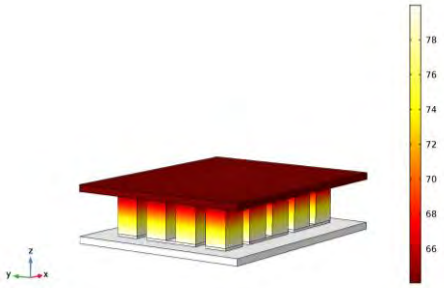
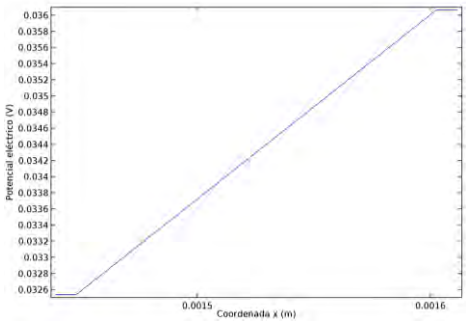


Fig. 5. Distribución de temperaturas en un TEG de 0.8 cm^2.

La diferencia de potencial eléctrico generado, para el gradiente de temperaturas obtenido, por cada segmento termoeléctrico es de 0.0034 V como se puede observar en la grafica 1. Considerando que en el área descrita en la tabla 3 se tiene 20 segmentos termoeléctricos el potencial eléctrico generado es de 0.068 V, debido a que los segmentos termoeléctricos se conectan en serie.



Grafica 1. Potencial eléctrico en uno de los segmentos termoeléctricos.

B. Diferencia de temperaturas y potencial eléctrico generado por el sistema termoelectrico con disipador de calor.

En la imagen 6 se puede apreciar la distribución de temperaturas del termoeléctrico con disipador de calor.

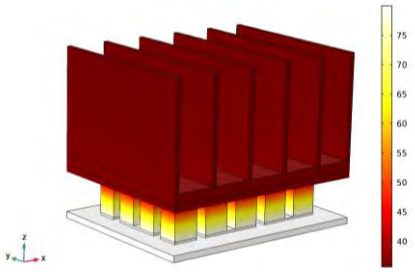


Fig. 6. Distribución de temperaturas en el termoeléctrico con disipador de calor.

Para la diferencia de temperaturas obtenida en este caso, 43 °C, se tiene una diferencia de potencial de aproximadamente 0.0086 V por cada segmento termoeléctrico como se muestra en el gráfico 2.

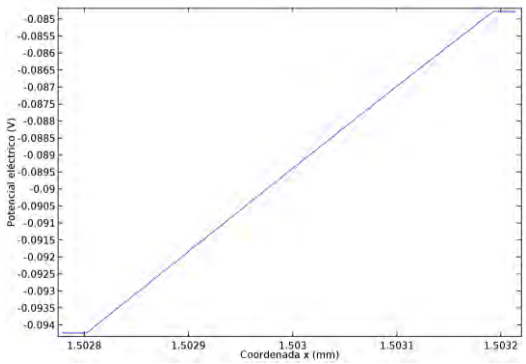


Gráfico 2. Potencial eléctrico en un segmento termoeléctrico, de un módulo con disipador de calor.

El potencial eléctrico generado por el módulo termoeléctrico de 20 segmentos es de 0.172 V.

La potencia eléctrica generada por cada segmento termoeléctrico es de 0.05 W aproximadamente con lo cual se puede generar 5 W por cada módulo termoeléctrico, de 16 cm^2, con disipador de calor.

IV. Onclusiones

A partir de los resultados obtenidos en los modelos CFD se puede concluir que es posible incrementar la eficiencia de una celda de combustible tipo PEM en un 2.5 % mediante un sistema termoeléctrico.

La implementación de disipadores de calor al sistema termoeléctrico mejor notablemente la obtención del gradiente de temperaturas con lo cual se incrementa la diferencia de potencial eléctrico generada.

Es posible determinar el potencial eléctrico generado por cada módulo termoeléctrico a partir de la diferencia de potencial de un segmento termoeléctrico, debido a que bajo la misma diferencia de temperaturas, ya que se suma debido a que los segmentos se encuentran unidos en serie.

REFERENCIAS

[1] Barreras, & Lozano, A. Hidrogeno. Pila de combustible de tipo PEM. Año Internacional de La Energía Sostenible Para Todos., 6. Año 2012

[2] Cano Castillo, U, Rejón García, L., & Ojeda Hernández, M. Infraestructura de uso de hidorgeno y materiales para celdas de combustible. Año 2000.

[3] Ana Isabel Castro Romero, Pilas de combustible en el sector aeronáutico, Sevilla, Junio 2014.

[4] Ulises Cano Castillo, Leonardo Rejón García, Mirna Ojeda Hernández, Infraestructura de uso de hidrógeno y materiales para celdas de combustible: clave para su pronto uso, pp 162-168, año 2000.

[5] Br. Maribell C. Fernández Valecillos, Celdas de combustible, Merida, 2009.

[6] Antonio Mayandía Aguirre, Descripción y Modelado de una Pila de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico, Madrid, 2009

[7] BR. OSCAR EDUARDO DOÑÁN VELASCO, BR. SALVADOR JOSÉ SERMEÑO MENA, DISEÑO DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE DE HIDRÓGENO PARA PRODUCIR UNA DIFERENCIA DE POTENCIAL DE 12 VOLTIOS,El Salvador, 2008.

[8] [4] Kousksou, T., Bédécarrats, J. P., Champier, D., Pignolet, P., & Brillet, C.. Numerical study of thermoelectric power generation for an helicopter conical nozzle, Journal of Power Sources, 196(8), 4026–4032, (2011)

[9] Israel Emmanuel Zapata De Santiago, Materiales termoeléctricos de alto ZT en base de Si y sus aleaciones con Ge, Puebla México, 2016.

[10] De Oliveira Alves, E.. Propiedades físicas de semiconductor Bi2Te3. Departamento de física teórica y experimental, 2007.

Patterson G, Sobral M. Efecto Peltier, Dpto. de Física - FCEyN – UBA, 2007.P

Evaluación de óxidos mixtos de Al_2O_3-TiO_2 funcionalizados en reacciones de transesterificación de aceite usado

M. A. Jiménez, H. Pérez-Pastenes, S. Núñez-Correa
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Veracruzana
Coatzacoalcos, Veracruz, México
sarnunez@uv.mx

E. G. Zamora-Rodea, A. K. Medina-Mendoza,J. A. Colín-Luna
Departamento de Energía
Universidad Autónoma Metropolitana
Azcapotzalco, CDMX, México

***Resumen*— Los biocombustibles son considerados potenciales sustitutos del petróleo, así como sus derivados, siendo el bioetanol y biodiesel los más desarrollados. La utilización de biodiesel presenta ventajas ambientales importantes porque no contiene compuestos azufrados responsables de la emisión de SO_2 y su biodegradabilidad es superior a la presentada por los derivados de petróleo. En este trabajo evaluó la actividad catalítica de óxidos mixtos de Al_2O_3-TiO_2 (Al/Ti=10) preparados por sol-gel y funcionalizados con grupos Cl_2, SO_4 y PO_4, en reacciones de transesterificación de aceite doméstico de canola reciclado, para su potencial uso en la producción de biodiesel. Los soportes catalíticos fueron caracterizados por fisisorción de N_2, Análisis térmico (ATG) y Espectroscopia de IR (FT-IR). Los productos de reacción fueron analizados cuantitativa y cualitativamente por cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas. Adicionalmente, fue caracterizadas propiedades fisicoquímicas del producto de reacción para determinar que cumpliera con la normatividad internacional vigente respecto a la calidad del Biodiesel. A partir de la CL-MS se identificaron los siguientes metilésteres, productos de la reacción: palmítato (MP), estereato (MES), oleato (MO), linoleato (ML), linolenato (MLL). A partir de los datos de evaluación catalítica y la caracterización fisicoquímica de la mezcla de metilésteres obtenidos, se determinó que el soporte AT10-PO_4 presentó la mayor actividad en la reacción transesterificación del aceite usado; sin embargo, la mezcla obtenida a partir del soporte AT10-SO_4 fue la que presento características más adecuadas a las Normas vigentes respecto a su calidad. Se concluyó que los soportes catalíticos estudiando tienen potencial en la producción de Biodiesel a partir de aceite domestico usado**.

Keywords- Al_2O_3-TiO_2, funcionalización, transesterificación, aceite usado, Biodiesel.

I. INTRODUCCIÓN

La condición no renovable de los combustibles fósiles, aunado a la contaminación atmosférica producida por los gases de efecto invernadero, resultados por actividades antropogénicas como el uso de fuentes móviles, han generado el consumo parcial de los combustibles y un daño notorio al ambiente. Ambos factores han propiciado medidas de prevención para alargar la vida de las reservas de los carburantes, destacando al petróleo como el energético principal, el cual se busca proteger. Es por ello que se ha estudiado y promovido nuevos energéticos que promuevan la sustentabilidad a partir de recursos orgánicos, como son los biocombustibles [1].

Los biocombustibles son generalmente menos tóxicos que los combustibles fósiles ya que emiten menos CO, HC, SO_2 (porque están libres de sulfuros) y material particulado, además de que reducen los contaminantes locales que producen la gasolina y el diésel, también pueden ofrecer ahorros de las emisiones de al menos 50%. El impacto de los biocombustibles (etanol y biodiesel) en las emisiones de NO_X generalmente es de poca magnitud y puede tener signo positivo o negativo dependiendo de las condiciones, además, presentan menos riesgos de toxicidad en su manipulación. En los países en desarrollo, la contribución de los biocombustibles a la reducción de la contaminación del aire puede ser bastante mayor, especialmente cuando los estándares respecto a emisiones de los vehículos son menos estrictas y la edad de los vehículos mayor [2].

El principal riesgo económico que ya se está presentando dentro del mercado mundial, es el aumento de precios en los alimentos no sólo por el actual sino por el futuro crecimiento en la producción y demanda de biocombustibles provenientes de productos agrícolas (como el maíz) que utilizan las plantaciones energéticas para el cultivo de materia prima, lo cual genera un deterioro grave en el suelo que se puede evitar con el uso de materias primas clasificadas como “desechos”, es decir, recicladas [3].

El biodiesel ha alcanzado gran interés como fuente alternativa de energía, ya que presenta muchas características atractivas: no tóxico, biodegradable, no inflamable, técnicamente viable y competitivo económicamente [4]. La conversión bioquímica de biomasa para la obtención de dicho bioenergético, se puede realizar mediante transesterificación de aceites vegetales, siendo esta la reacción química en la que el aceite entra en contacto con alcohol y en ciertas condiciones producen

metilésteres que forman el biodiesel, Figura 1. Se fabrica en base a aceites vegetales (sean nuevos o usados) o grasas de animales. Químicamente, todos estos aceites vegetales son triésteres de la glicerina, denominados triglicéridos, en los cuales la parte conectada a la glicerina es una mezcla de ácidos grasos que a su vez son ácidos de cadenas largas saturados o insaturados [5].

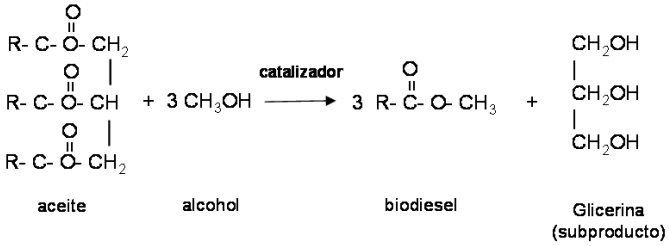


Fig. 1. Obtención de biodiesel por transesterificación de aceite vegetal [6].

En el enfoque ambiental, dicho bioenergético presenta ventajas como su fácil manipulación, poca toxicidad y es técnicamente viable y competitivo económicamente [7]. La clave de la economía de la producción del biodiesel se encuentra en las materias primas utilizadas [8]. Hay una influencia del tipo de aceite sobre las propiedades del biodiesel. La utilización de materia prima, como aceite usado de cocina, se asocia a otro tipo de beneficios ambientales [7].

Se define como aceite usado cualquier aceite que haya tenido algún proceso térmico, químico e incluso físico, y como resultado de tal uso esté contaminado con impurezas físicas o químicas. En este enfoque, el aceite puede contaminarse durante su uso con metales, agua, tierra o productos químicos que afectan su rendimiento. Lo anterior se relaciona con la disposición inadecuada del aceite residual gastado, que al no tener otro uso se acumula y a la larga se vierte al desagüe formando natas que azolvan las alcantarillas, generando un problema ambiental al contaminar los cuerpos de agua puesto que el sistema de alcantarillado desova en ellos. Sin embargo, este problema puede disminuir si se utiliza este tipo de aceite en la transesterificación de biodiesel que, según las proyecciones, se estima se produzca a nivel industrial.

El empleo de catalizadores en la reacción de síntesis de biodiesel, es un campo de estudio reciente [9-10], el cual se encuentra aún más limitado por el uso de soportes catalíticos funcionalizados. Un grupo funcional es un conjunto de átomos dentro de una molécula, que tiene un comportamiento químico característico. Químicamente, un grupo funcional dado se comporta casi igual en cada molécula de la que forma parte [11]. Así, la funcionalización se define como la modificación de propiedades de un material por la adición de átomos o moléculas en sus paredes exteriores, al incorporar grupos funcionales reactivos dentro del soporte o catalizador. Estos grupos funcionales otorgan a los materiales catalíticos, diferente tipo de reactividad e introducen nuevas propiedades o potencian las propiedades ya presentes.

Se cree que los usos de dichos soportes funcionalizados pueden presentar ventajas industriales y mayor pureza en el producto elaborado, en este sentido se ha comprobado que la formulación de óxidos mixtos permite obtener materiales con cambios positivos en sus componentes en estado puro, al igual que en las propiedades ácido-base y capacidad de transferencia electrónica entre el soporte catalítico y el grupo funcional orgánico. La adición de grupos orgánicos al proceso de síntesis, pueden modificar la reactividad frente a distintos agentes, potenciando propiedades en el material en el que son anclados, esto hace que materiales inertes, si son funcionalizados adecuadamente, puedan ser utilizados como adhesivos, materiales biocompatibles, catalizadores e incluso ser reciclados.

En general, la superficie de materiales inorgánicos como las zeolitas, zeotipos, óxidos metálicos, mesoporosos, entre otros, se compone principalmente de grupos hidroxilo con el fin de minimizar la energia libre del sistema. Por lo tanto, la unión de grupos orgánicos en la superficie comúnmente se basa en la reactividad y flexibilidad de los grupos hidroxilos. Los grupos hidroxilo superficiales aparecen como hidróxidos metálicos M-OH (Si-OH, OH-Al, Ti-OH etc.) susceptibles de la química orgánica de R-OH, (sustitución nucleofílica de halogenuros y compuestos alcoxi, la hidrólisis, la adición nucleofílica y esterificación) y de las interacciones moleculares [12,13]. Por lo anterior, se estudiará el uso de óxidos mixtos (Al_2O_3-TiO_2) funcionalizados con PO_4, SO_4 y Cl con potencial para producir un biodiesel, evaluando su actividad en reacciones de transesterificación.

II. METODOLOGÍA

A. *Sintesis de materiales*

Se preparó un óxido mixto de Al_2O_3-TiO_2 (Al/Ti=10) mediante la técnica sol-gel a baja temperatura [14], tomando las relaciones molares *iso*-propanol: H_2O: HNO_3: alcóxido = 65:20:0.2:1. El precursor sintetizado fue calcinado a 500°C (2 h). Los soportes fueron funcionalizados con soluciones de $(NH_4)_2Cl$, $(NH_4)_2SO_4$ y $NH_4H_2PO_4$. El soporte fue agregado, en una relación óxido mixto: sal =20:1, a la solución correspondiente a 80°C y con agitación por 2 horas. Transcurrido el tiempo el sólido fue filtrado y secado en un horno a 120°C por 24 h.

B. *Caracterización*

Las propiedades texturales de los soportes se determinaron por fisisorción de N_2 (LINDE) a -196 °C. Las muestras se desgasificarón previamente a 150 °C por 24 h. A partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se calculó el área específica mediante la ecuación del método de BET y el volumen de poro y distribución de tamaño de poros mediante la ecuación del método BJH.

Los precursores de los soportes se caracterizaron por análisis termogravimétrico (TGA) para observar la evolución termoquímica de la calcinación. El estudio se realizó en un analizador Termogravimétrico modelo TGA Q50 (TA Instruments). Se operó bajo atmósfera inerte, en el intervalo de temperatura ambiente hasta 900 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C min^{-1}.

Al producto de las transesterificaciones se les realizaron cuatro determinaciones con base a las siguientes normas: para la densidad se tomó el valor de referencia de la norma NMX-F-075-SCFI-2012 para la densidad del aceite de canola reciclado y la AOCS-Cc 10a-25 para el biodiesel. Para medir el porcentaje de ácidos grasos libres en el aceite de canola reciclado, se utilizó la norma mexicana NMX-F-101-SCFI-2012 basado en el método AOCS-Ca 5a-40. Para el índice de ácido se utilizó la norma ASTM D 664. Conforme a la norma ASTM D 6751-08, no existe un límite mínimo pero el límite máximo permisible es de 0.50 mg KOH/g. El punto de enfriamiento o congelación fue determinado de acuerdo con la norma ASTM D 2500 y referido con la norma ASTM D 6751-08.

C. *Pre-tratamiento aceite usado*

Para la síntesis de biodiesel el aceite recibió un tratamiento previo puesto que era aceite recuperado, para lo cual se siguió el método siguiente.

a) Filtrar el aceite (filtros whatman de 0.05 mm) para separar las partículas suspendidas.
b) Lavar el aceite siguiendo el procedimiento de:
   - Calentar el aceite a 80ºC;
   - Agregar un volumen de agua igual al del aceite a lavar;
   - Agitar durante 20 min a 80ºC;
   - Decantar el contenido durante 24h;
   - Separar el aceite y hervir durante 2h a 110ºC;
   - Obtener peso constante para verificar que el agua fue eliminada completamente.
c) Utilizar inmediatamente el aceite o resguardarlo en un ambiente libre de humedad puesto que puede volver a hidratarse.

D. *Evaluación catalítica*

Previo a la evaluación catalítica, se determinó la composición del aceite de canola a través de los metilesteres correspondientes a los ácidos grasos del aceite. La transesterificación sin catalizador con un exceso de metanol en un reactor por cargas marca Parr modelo 4848, a una temperatura de 200°C y presión autógena por 24 h. Los productos obtenidos fueron analizados en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas marca (CG-MS) Perkin-Elmer, modelo Claurus 580 y columna capilar.

Se determinó que los principales ácidos grasos a partir de los metilesteres encontrados fueron: palmítico, esteárico, oleico, linoleico y linolénico en un porcentaje molar de 7, 3, 61, 21 y 9%, respectivamente.

Posteriormente, los catalizadores AT10-SO_4, AT10-PO_4 y AT10-Cl_2 se probaron en esta misma reacción. En una prueba típica, se empleó una relación volumen de aceite/metanol de 4.2 y 0.2 g de catalizador a una temperatura de reacción de 353 K, presión autógena y 1100 rpm durante 12 h. Los productos obtenidos según CG-MS fue una mezcla de metilesteres palmítato (MP), estereato (MES), oleato (MO), linoleato (ML), linolenato (MLL).

III. RESULTADOS

La isoterma de adsorción-desorción de N_2 del soporte (AT10) sintetizado por sol gel y calcinado a 500 °C se presenta en la Figura 1. Por la forma de la isoterma ésta puede ser considerada del tipo IV en la clasificación de la IUPAC, característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. En ésta isoterma se observa un fenómeno de histéresis Tipo H_2 según la IUPAC, que se caracteriza por la fuerte pendiente de las ramas de adsorción y desorción. Se presenta en el caso de capilares con distintas geometrías. La contribución de microporos en el volumen total de gas adsorbido en el material fue marginal.

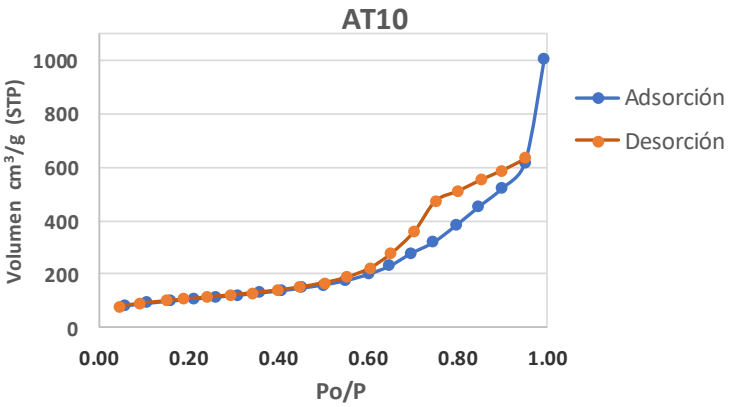


Fig. 1. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a –196 °C del soporte AT10.

En la Tabla 1 se presentan las propiedades texturales del óxido mixto AT10 después de calcinar a 500°C, las cuales están de conformidad con resultados previos. La correspondiente distribución de tamaño de poro (DTP) del soporte sintetizado, derivada del método BJH, fue calculada usando los datos de desorción de las isotermas de N_2. En el perfil de la DTP de la muestra AT10 se pudo observar una amplia distribución del tamaño de poro (4-17 nm). Así, el óxido mixto Al_2O_3-TiO_2 (AT10) exhibe notables mejoras en sus propiedades texturales con relación a los correspondientes óxidos simples, como lo reportan trabajos previos [14,15], parámetros que justifican su uso potencial como soportes catalíticos.

Tabla 1. Propiedades texturales del soporte sintetizado por el método sol-gel y calcinados a 500°C.

Soporte	A_e (m^2g^{-1})	V_p (cm^3g^{-1})	ϕ_p (nm)
AT10	373.6	1.56	7.7

El análisis térmico (TG) del precursor del AT10 es presentados en las Figuras 2. En el termograma del precursor AT10 entre 50 y 200°C se observa una pérdida de peso de aproximadamente el 25% respecto al peso inicial, proceso asignado a la eliminación de agua y alcohol fisisorbido.

En el intervalo de 200-400°C se observa un desprendimiento de materiales orgánicos que representa aproximadamente el 50% de la pérdida de peso. A partir de los 500°C el peso de la muestra permanece prácticamente constante. Las etapas de cada proceso fueron definidas por los cambios de pendiente en la curva de TG-AR y los intervalos de temperatura se resolvieron mediante la DTG-AR (derivada del peso respecto a la temperatura). Por lo anterior, el precursor será calcinado a 500°C, temperatura a la cual se asegura la salida material orgánico remanente del secado.

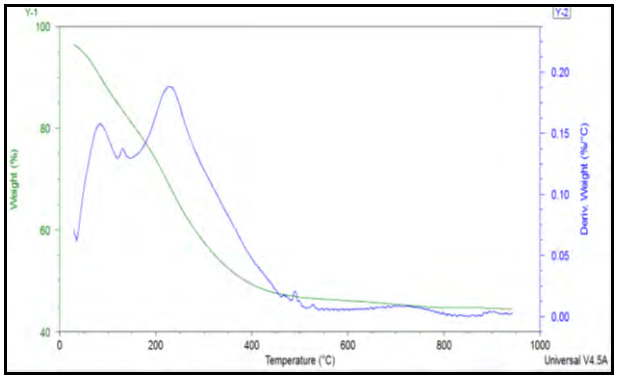


Fig. 2. Termograma del precursor AT10 preparado por el método sol-gel.

En las Figura 3 a 5 se muestran los termogramas de los óxidos mixtos AT10 previamente calcinado a 500°C y después funcionalizado con las sales $(NH_4)_2PO_4$, NH_4Cl y $(NH_4)_2SO_4$. En los tres materiales funcionalizados, en el intervalo de 50 a 200 °C, los termogramas presentan una pérdida de peso de aproximadamente 25%, asignada a la salida de agua adsorbida, característica de estos materiales. Posteriormente se elimina el NH_3, producto de la descomposición térmica de los iones NH_4^+ intercambiados en los tres materiales. Dicha descomposición se realiza entre 180 y 450°C, en una o dos etapas dependiendo del grado de funcionalización. En los tres materiales la primera etapa de la eliminación de NH_3 ocurre simultáneamente con la parte final de la pérdida de H_2O de hidratación (190 y 260°C).

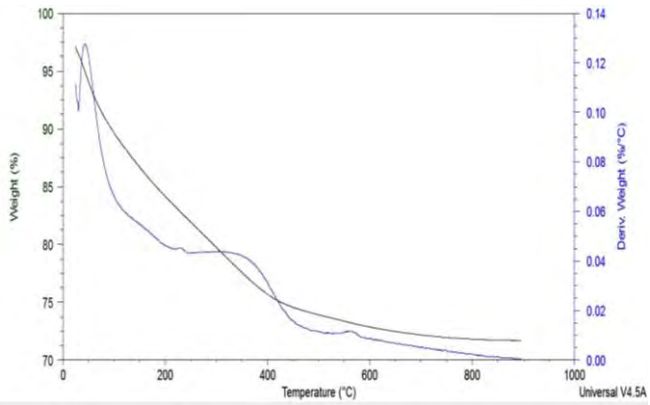


Fig. 3. Termograma y térmico diferencial (DTA) del óxido mixto AT10-Cl.

En el termograma de la muestra AT10-Cl, Figura 3, se observa una pérdida importante de peso, aproximadamente de 340 - 420°C, asignada a la eliminación del Cl, después de esa temperatura el peso permanece prácticamente constante. Por lo anterior, en este material (AT10-Cl) la calcinación para que se realice la descomposición del NH_4 a NH_3 se realizará a 300°C para evitar la eliminación del ion Cl^-.

El análisis térmico realizado al material AT10-PO_4 se presenta en la Figura 4. Después de la eliminación del H_2O y NH_3 descrita anteriormente, aproximadamente entre 500-600°C se observa un desprendimiento asociado al ion PO_4^{3-}, posterior el peso del soporte permanece estable.

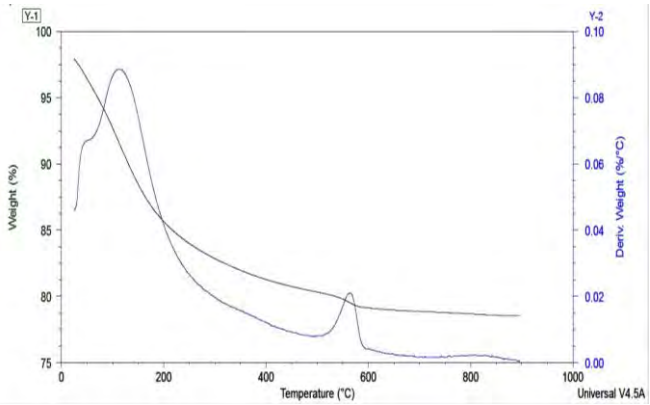


Fig. 4. Termograma y térmico diferencial (DTA) del óxido mixto AT10-PO_4.

El termograma de la muestra AT10-SO_4 se presenta en la Figura 5, en este material la descomposición del NH_4 se observa hasta los 300°C. Después de la eliminación del H_2O y NH_3, aproximadamente a 720°C se observa una pérdida de peso asociado al ion SO_4^{2-}.

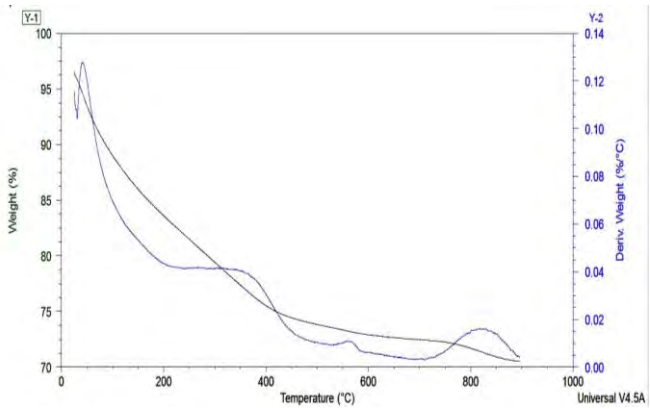


Fig. 5. Termograma y térmico diferencial (DTA) del óxido mixto AT10-SO_4.

A. *Evaluación catalítica*

La evaluación catalítica se realizó mediante el análisis de los cromatogramas obtenidos y se determinó que los principales ácidos grasos a partir de los metilésteres encontrados fueron: palmítico, esteárico, oleico, linoleico y linolénico en un porcentaje molar de 7, 3, 61, 21 y 9 %, respectivamente. Posteriormente los catalizadores AT10-SO_4, AT10-PO_4 y AT10-Cl_2 se probaron en la misma reacción, con las siguientes condiciones: relación volumen de aceite/metanol

de 4.2 y 0.2 g de catalizador, temperatura de 80ºC, presión autógena y 1500 rpm, durante 12 horas. Los productos obtenidos según CG-MS fue una mezcla de metilésteres: palmítato (MP), estereato (MES), oleato (MO), linoleato (ML), linolenato (MLL). En cada reacción se evaluó la conversión por metiléster de acuerdo a los gramos de biodiesel y metilésteres. La Figura 6 presenta los resultados de la reacción con el catalizador AT10-SO_4.

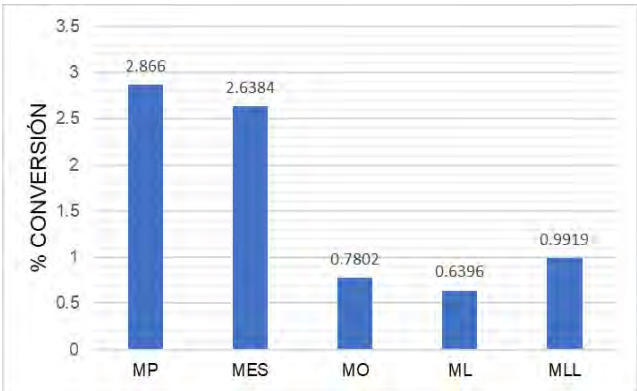


Fig. 6. Porcentaje de conversión de metilésteres de la reacción sintetizada con el catalizador AT10-SO_4.

De acuerdo a la Figura 6 se observa que el mayor porcentaje de conversión lo obtuvo el metiléster palmitato, característico del ácido palmítico, seguido por el metiléster estereato, característico del ácido octadecanóico y por último metiléster linolenato, característico del ácido linolénico. Sin embargo, los porcentajes llegan solo al 3%.

Los resultados del biodiesel sintetizado con el catalizador AT10-PO_4 se encuentran en la Figura 7. En el biodiesel sintetizado con el catalizador AT10-PO_4 los metilésteres principales fueron de igual manera el palmitato, estereato y linolenato, aunque en mayores porcentajes de conversión, casi el 5%, lo que puede inferir en una mayor actividad catalítica.

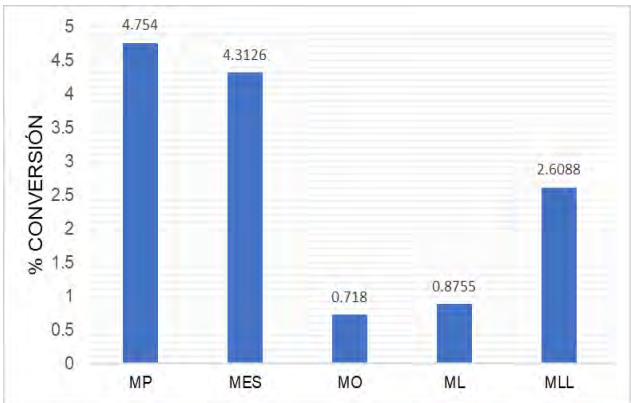


Figura 7. Porcentaje de conversión de metilésteres de la reacción sintetizada con el catalizador AT10-PO_4.

Por último, se analizó la reacción sintetizada con el catalizador AT10-Cl_2, los resultados se presentan en la Figura 8. Se observa que el metiléster con mayor porcentaje de reacción fue el estereato de 3%, seguido por el palmitato y el linolenato.

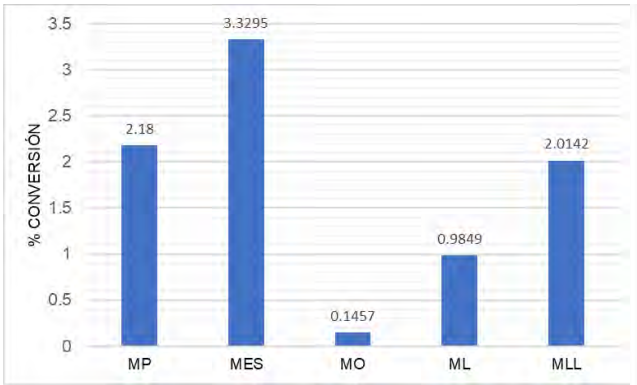


Figura 8. Porcentaje de conversión de metilésteres de la reacción sintetizada con el catalizador AT10-Cl_2.

Asimismo, se encontraron diferencias en los rendimientos a productos. La Figura 9 muestra los rendimientos de los metilesteres obtenidos con estos catalizadores. De acuerdo con esta figura, es notable observar que el catalizador AT10PO_4 presenta el mayor rendimiento a productos, mientras que el menor rendimiento lo presentó el catalizador AT10SO_4. Además, el MP y MES son los productos principales para este tipo de catalizadores de AT10. Este resultado indica que no sólo el anión incorporado si no también el tipo de soporte modificaría la distribución de productos.

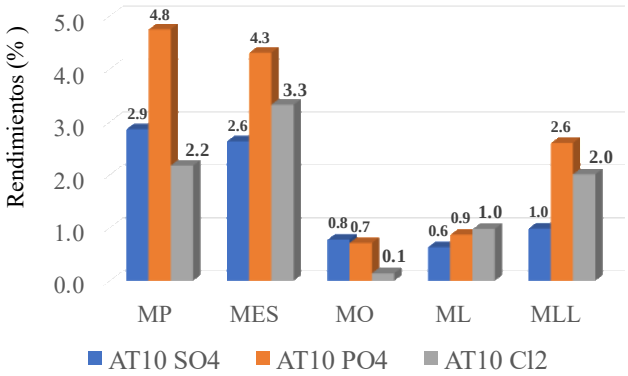


Fig. 9. Rendimiento de productos en la metanólisis de aceite de canola.

B. *Caracterización del producto de la reacción de transesterificación*

Densidad: La norma utilizada de referencia utilizada para dicho valor fue la NMX-F-075-SCFI-2012 para la densidad del aceite de canola reciclado y la AOCS-Cc 10a-25 para el biodiesel, los resultados se presentan en la Tabla 2.

De acuerdo a los resultados el biodiesel puro presentó una densidad menor, tomando como referencia la densidad del agua.

Tabla 2. Densidad del aceite y biodiesel.

MUESTRA	DENSIDAD (g/mL)
Aceite	1.076
BD-AT10	0.92
BD-AT10-SO_4	0.92
BD-AT10-PO_4	0.918
BD-AT10-Cl_2	0.919

Ácidos grasos libres: Para medir el porcentaje de ácidos grasos libres en el aceite de canola reciclado, se utilizó la norma mexicana NMX-F-101-SCFI-2012 basado en el método AOCS-Ca 5a-40. Según la norma mexicana, el límite máximo permisible es de 0.05% referente al ácido palmítico y oleico, ambos presentes en el biodiesel. De acuerdo con los resultados, el porcentaje que presenta el aceite es de 50 a 100 %, esto indica que este tipo de aceite puede presentar una ventaja para la conversión del biodiesel, es decir, bajo índice de ácido en él.

Tabla 3. Porcentaje de ácidos grasos libres en el aceite de canola reciclado.

% ÁCIDOS GRASOS LIBRES (AGL)	
AGL	% OLEICO
1 - 30	1.61
30 - 50	0.705
50 - 100	0.332

Índice de ácido: Para el número de ácido se utilizó la norma ASTM D 664. Conforme a la norma ASTM D 6751-08, no existe un límite mínimo pero el límite máximo permisible es de 0.50 mg KOH/g. El biodiesel con mejor resultado fue el mezclado con el catalizador BD-AT10-SO_4, las muestras BD-AT10-PO_4 y BD-AT10-Cl_2 presentan mayor acidez; cabe destacar que dicha acidez del biodiesel presenta un mejor resultado de la liberación de los ácidos grasos en el enlace éster de la molécula del aceite.

Tabla 4. Índice de acidez del biodiesel.

MUESTRA	NÚMERO DE ÁCIDO (mg KOH/g)
BD-AT10	0.556
BD-AT10-SO_4	0.435
BD-AT10-PO_4	2.392
BD-AT10-Cl_2	2.021

Punto de enfriamiento: El punto de enfriamiento o congelación fue realizado de acuerdo con la norma ASTM D 2500 y referido con la norma ASTM D 6751-08. En la cual especifica como límites 276-285 K, es decir 3-12 ºC. En los resultados presentados en la Tabla 4.5 las tres muestras se encuentran dentro de los límites permisible e indican mayor resistencia a las bajas temperaturas, en el caso del biodiesel BD-AT10-SO_4, dio los mejores resultados.

Tabla 5. Punto de enfriamiento del biodiesel.

MUESTRA	PUNTO DE NUBE (ºC)
BD-AT 10	4
BD-AT 10-SO_4	6
BD-AT 10-PO_4	4
BD-AT 10-Cl	5

IV. Conclusiones

En este estudio se analizó biodiesel sintetizado con aceite reciclado y catalizadores de óxidos mixtos (Al_2O_3-TiO_2) hechos por el método sol-gel y funcionalizados con PO_4, SO_4 y Cl_2. De acuerdo a los resultados de las pruebas, se concluye lo siguiente:

- El aceite reciclado procedente de preparación de alimentos, si es viable para la síntesis de biodiesel, porque presenta buen nivel en cuanto a los parámetros establecidos en la normativa.
- La incorporación de titania en los óxidos mixtos de alúmina por el método sol-gel modifica su estructura y la textura de estos materiales. Estos presentan efectos significativos que son mostrados en las caracterizaciones, como un aumento en su área superficial.
- A partir del análisis termicogravimétrico (ATG) de soportes funcionalizados se garantizó que durante la calcinación se elimina el NH_3, mientras que los iones SO_4, PO_4 y Cl_2 permanecen en el material.
- La incorporación de los grupos funcionales PO_4, SO_4 y Cl_2 a los óxidos mixtos permitió distintos resultados.
- En cuanto a las características fisicoquímicas, el biodiesel más adecuado fue el sintetizado con el catalizador AT10-SO_4 y el, esto en base a las normas internacionales utilizadas, cabe recalcar que no existen normas mexicanas con estándares de calidad de biodiesel, puesto que es un área de estudio reciente en el país, esto dificulta la investigación en el tema e influye de manera negativa en la selección del catalizador que puede sintetizar el mejor biodiesel para la región en la que se utilizaría, es decir, México.
- De acuerdo a los efectos estudiados del contenido de metilésteres, es decir, la actividad catalítica, el mejor catalizador fue el AT10-PO_4, gracias a su porcentaje de conversión, el cual fue 1.3%. Aunque es un valor bajo, presenta una mejor conversión de los triglicéridos del aceite.

- Los principales ácidos grasos a partir de los metilésteres encontrados fueron palmítico, esteárico, oleico, linoleico y linolénico en un porcentaje molar de 7, 3, 61, 21 y 9%, respectivamente.
- Los productos obtenidos según el estudio cromatográfico (CG-MS) fue una mezcla de metilésteres palmitato (MP), estereato (MES), oleato (MO), linoleato (ML) y linolenato (MLL).
- El biodiesel se postula como un reemplazo viable de los combustibles fósiles que presenta mejores propiedades al ser sintetizado con catalizadores funcionalizados, en este caso óxidos mixtos con el grupo PO_4 el cual es un parteaguas para las investigaciones futuras en biodiesel puro (B100), además estas características pueden ser benéficas para las mezclas de biodiesel que ya se utilizan actualmente (B20), para convertirse así en un biocombustible de uso real.

REFERENCIAS

[1] González Velazco Jaime. (2009). *Energías renovables*. Editorial Reverté S. A. de C. V. España. 46-47.

[2] Serna, F. Barrera, L. Montiel, H. (2011). *Impacto social y económico en el uso de biocombustibles.* Journal of technology managenment & innovation. Vol. 6. 4-5.

[3] Benavides, A., Benjumea, P., Pashova, V. (2007). *El biodiesel de aceite de higuerilla como combustible alternativo para motores diésel*. Revista Dyna, Redalyc 74(153). 141-150.

[4] González Merino, A. Castañeda Zavala, Y. (2008). *Biombustibles, biotecnología y alimentos, impactos sociales para México*. Nueva época, año 21, núm. 57. México.

[5] Vega de Kuyper, J. C., Ramírez Morales, S. (2014). *Fuentes de energía, renovables y no renovables. Aplicaciones*, 1ª ed. Alfaomega Grupo Editor, S. A. de C. V. México. 24, 31-33.

[6] Dufour, J., *Catalizador ecológico para la producción de biodiesel.* (2009). <http://www.madrimasd.org/blogs/energiasalternativas/2009/07/31/122559> (14 de noviembre de 2016).

[7] González Merino, A. Castañeda Zavala, Y. (2008). *Biombustibles, biotecnología y alimentos, impactos sociales para México*. Nueva época, año 21, núm. 57. México.

[8] Álvarez Maciel, C. (2009). *Biocombustibles: desarrollo histórico-tecnológico, mercados actuales y comercio internacional*. Economía informa, núm. 359. 1-4.

[9] Núñez Correa, S. Evaluación catalítica de sistemas Pd-Pt/Al2O3-TiO2 en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, 4,6-dimetil-dibenzotiofeno e hidrogenación de bifenilo: Efecto del soporte y relación Pd:Pt. 2010.

[10] Morales, W. G., Sequeira, A., Chamorro, E., Braga, M., Sobral, A., De Sousa, H., Herrero, E. R., Catálisis heterogénea en la obtención de biodiesel. 2012.

[11] McMurry, J. (2004). Química Orgánica. THOMSON.

[12] Zhuravlev, L.T., The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000. 173(1-3): p. 1-38.

[13] Adela Eguizábal Alguacil. Desarrollo de membranas híbridas, con materiales microporosos inorgánicos, para PEM de alta temperatura y aplicaciones catalíticas. Tesis Doctoral Universidad de Zaragoza, España, 2013.

[14] Escobar, J.; De los Reyes, J: A.; Viveros, T. Influence of the Synthesis Additive on the Textural and Structural Characteristics of Sol-gel Al_2O_3-TiO_2. *Ind. Eng. Chem. Res*. *39*, 666-672, 2000.

[15] Núñez Correa, S. (2010). Evaluación catalítica de sistemas Pd-Pt/Al_2O_3-TiO_2 en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, 4,6-dimetildibenzotiofeno e hidrogenación de bifenilo: Efecto del soporte y de la relación Pd:Pt. Ciudad de México, México: Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa.

Simulación de la producción de biogás a partir de residuos industriales que contienen fibra de álamo

A. Hernández Alvarado[a] , R. Sánchez Pérez[a] , G. Pineda Flores[a]*
[a]Centro Mexicano para la Producción más Limpia
Instituto Politécnico Nacional
Ciudad de México, México
*gpineda@ipn.mx

***Resumen*— La hidrólisis de materiales lignocelulósicos es un proceso que origina un sustrato para generar biogás (metano) a través de una digestión microbiana anaerobia. Una actividad que genera estos materiales es la producción de animales de prueba para la elaboración de vacunas y productos de diagnóstico, en la cual se producen residuos de fibra de álamo que contienen celulosa, hemicelulosa y lignina, estos compuestos químicos pueden hidrolizarse y usarse para producir metano por una digestión microbiana anaerobia. Para obtener información detallada del proceso digestión microbiana anaerobia a partir de los residuos de fibra de álamo para genera biogás, es necesario realizar una simulación de este proceso para conocer los parámetros que los controlan e identificar si este tipo de residuos es compatible con la generación de biogás. Por tal motivo, el objetivo del presente trabajo fue simular un proceso de producción de metano a partir de residuos de fibra de álamo para establecer la factibilidad de su operación. Se caracterizaron los residuos de fibra de álamo provenientes de una empresa nacional que produce animales de prueba, se determinaron las necesidades de infraestructura para la producción de metano a partir de los residuos lignocelulósicos y se evaluaron los beneficios económico-ambientales por la generación del metano y el aprovechamiento del residuo industrial. Con la información del proceso preliminar se planteó un modelo para el desarrollo de la simulación. Se encontró que con este modelo se pueden obtener beneficios por el metano producido como la reducción de la generación de residuos, la disminución del consumo de combustibles fósiles y se contribuye a la reducción de los gases de efecto invernadero generados en los procesos de la empresa.**

Keywords—biogás, residuos sólidos, fibra de álamo, simulación

I. INTRODUCCIÓN

Para México, la gestión integral de los residuos representa uno de los retos más importantes que enfrentan las autoridades y la sociedad. Después de la emisión de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos, en el 2003, se han tenido logros considerables en su manejo, sin embargo, hoy en día, la disposición final en rellenos sanitarios es la opción de mayor uso. (Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2006), lo que implica la necesidad de construir más sitios de disposición final, requiriéndose modificar los usos de suelos para satisfacer esta demanda.

Adicional a esta problemática, los residuos valorizables de origen industrial no pueden ser aprovechados al exterior de sus instalaciones por seguridad de la población, viéndose obligadas a contratar servicios de recolección particulares que garanticen el confinamiento total de los desechos.

Ante esta situación es necesario adoptar tecnologías internas de reciclaje que además de cumplir con el objetivo de minimizar la cantidad de residuos que son confinados, también provea de beneficios económicos para el generador, siendo un ejemplo la producción de biogás a partir de los residuos orgánicos que generen en sus actividades, el cual puede ser utilizado como insumo auxiliar en sus procesos disminuyendo el consumo de energéticos de origen fósil como Gas L.P. o diésel.

Aunado a lo anterior, la obtención de metano mediante procesos biológicos ha cobrado relevancia durante la última década [1]. En primer lugar, por la necesidad de buscar fuentes de energía sustentable acordes a los lineamientos que enmarca la reciente Reforma Energética y en segundo lugar por los problemas que se tienen no solo en la Ciudad de México sino en todo el país respecto a la disponibilidad de sitios que cumplan con los requisitos citados por los ordenamientos jurídicos para la disposición de los residuos que se generan por la obtención del mismo.

La mayoría de los residuos urbanos que se generan en la Ciudad de México son del tipo orgánico, y no es la excepción que, en las industrias, principalmente en aquellas que cuentan con áreas de crianza y reproducción de animales para pruebas, se presente la misma situación [2][3].

En estas áreas (denominadas bioterios), las jaulas son acondicionadas con material suave y absorbente como la fibra de álamo, este es un material lignocelulósico que representa poco más de la mitad del total de los residuos generados, que al término de su vida útil adicionalmente contiene orina y heces, así como residuos de alimento y agua; siendo un sustrato apropiado para digerirse anaeróbicamente [4][5][6].

Al establecer la factibilidad para el aprovechamiento de residuos de fibra de álamo, provenientes de la producción de animales de prueba, para la obtención de metano, considerando

la composición del residuo, especificaciones de la infraestructura necesaria para la producción del biogás y su impacto económico en este tipo de empresa, la cual es un organismo público descentralizado dedicada a la elaboración de biológicos y químicos farmacéuticos de uso animal y que aproximadamente el 50% del total de los residuos que genera son de este tipo que por su composición son generadores de biocombustibles a través de su descomposición anaerobia[1].

Con la aplicación de esta tecnología se obtienen beneficios como la reducción de residuos confinados, la disminución del consumo de combustibles fósiles y por ende se contribuye a la reducción de los gases de efecto invernadero, cumpliendo con el objetivo del plan del protocolo de Kioto en el cual participa México. Adicionales a estas ventajas, se debe considerar que, si bien la producción de biocombustibles se ha desarrollado desde hace décadas, muchos de estos procesos utilizan como sustrato fuentes de alimento, como por ejemplo el maíz o arroz, por mencionar algunos, mientras que el presente estudio lo pretende hacer a través de residuos de un proceso auxiliar productivo.

Por lo que el presente trabajo consistió en determinar la factibilidad técnica, económica y ambiental de la digestión del residuo lignocelulósico producido en un bioterio, haciendo uso del simulador de procesos Aspen para estimar la obtención de metano (biogás).

II. METODOLOGÍA

La característica de que los materiales lignocelulósicos posean un alto contenido de celulosa y que a su vez se encuentre protegida por una capa de lignina, con lleva a la aplicación de hidrólisis fisicoquímica para retirarla con la finalidad de que la fuente de carbono quede expuesta y así mejorar la eficiencia de la biodigestión. Uno de los tratamientos químicos con mayor eficiencia expresada en términos de celulosa disponible es mediante hidróxido de sodio en concentraciones del 3% y 88% de humedad [6], mismo que se consideró para la realización de este trabajo.

Para la simulación del proceso se consideraron lotes con duración de 30 días de tiempo de retención a temperatura ambiente; a excepción del biodigestor donde se estimó alcanzar los 35°C sin sistema de calefacción, ya que las reacciones que se llevan a cabo son del tipo cinéticas de primer orden y exotérmicas. Con respecto a las corrientes de alimentación, se consideró 1725 Kg de Residuos de Fibra de Álamo (RFA), que equivale a la cantidad generada en 30 días, 50.07 Kg de cloruro de amonio como fuente externa de nitrógeno con la finalidad de alcanzar una relación carbono/nitrógeno de 25 y 5.45m3 de agua como fuente de humedad para obtener una concentración del 20% de sólidos en el reactor, Figura 1.

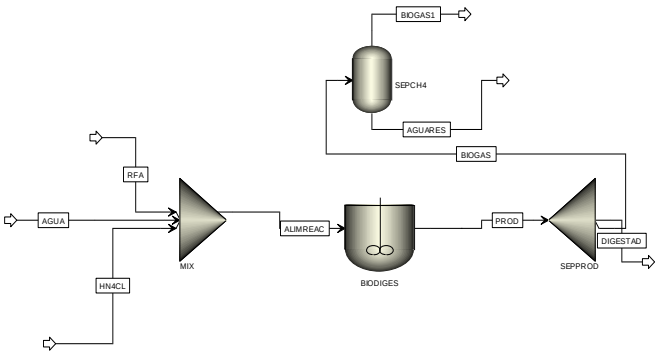


Fig. 1 Diagrama de flujo de proceso para la obtención de biogás a partir de Residuos de Fibra de Álamo.

Todo el proceso se simuló a temperatura y presión ambiente promedio de la Ciudad de México (15°C y 78 KPa) a excepción del proceso de fermentación en donde se estima que por su naturaleza termodinámica y a presión atmosférica se alcancen 35°C sin sistema de calefacción.

Los componentes simples (Dextrosa, Glicerol y Aminoácidos) para cada una de las corrientes de alimentación fueron estimados tomando como base las referencias bibliográficas encontradas. El resto de los equipos se simuló bajo las siguientes condiciones:

Tabla 1. Condiciones de operación de equipos incluidos en la simulación

CONDICIONES DE OPERACIÓN					
PROCESO	Mix		EQUIPO	Mezclador	
Función: Unificar las corrientes de alimentación al reactor.					
No requirió especificaciones. Esta unidad suma los componentes de las corrientes.					
PROCESO	Sepprod		EQUIPO	Separador o divisor de corrientes	
Condiciones: 90% se destina a biogás; el resto se destina a la formación de biomasa.					
PROCESO	Sepch4		EQUIPO	Unidad flash	
Presión	78 KPa	Temperatura	15°C		

III. RESULTADOS

El simulador del proceso, a una temperatura de 35°C y 30 días de digestión por lote, estimó una producción de 1.06x10-4 Kg/segundo de biogás, cuya composición es 1% hidrógeno, 8% amoniaco, 60% dióxido de carbono y 31% metano.

El biogás generado posee 9.98x10-7Kmol/segundo de metano, por lo que al término del lote (30 días) se producirán 60.89m3 que le conferirán al biocombustible un poder calorífico de 2154.73 megajoules (MJ).

Escalando esta concentración a los datos de residuos de Fibra de Álamo (RFA) ingresados al digestor, se esperaba una producción de 58.06m3, cantidad que difiere 4.9% de lo obtenido por simulación; dicha diferencia se encuentra en el rango de error que arroja Aspen Plus con respecto a situaciones reales de biodigestión de residuos sólidos.

Teniendo en cuenta que este biocombustible puede aprovecharse, y que la generación diaria es capaz de solventar el consumo actual de Gas L.P. sobrando una pequeña fracción, se ha considerado para la instalación del sistema un tanque de almacenamiento de biogás con ciertas características de diseño.

Los resultados son alentadores, para la implementación física del sistema, la cual es factible técnicamente toda vez que se cuenta con los equipos, materiales y herramientas para su materialización, mediante una inversión estimada de $1,943,818.55 M.N., dicho costo, así como los costos operacionales, se amortiguan por los ahorros alusivos a los beneficios ambientales como son la disminución del costo por disposición de residuos y por el consumo de combustibles fósiles al utilizar el gas metano como fuente alterna. El ahorro ascenderá a $40,108.30 M.N. mensualmente, logrando la recuperación de la inversión y del costo operacional en aproximadamente cuatro años según el indicador de periodo simple de retorno de inversión (PSRI).

IV. CONCLUSIONES

Los residuos orgánicos, por su contenido de carbono son excelentes sustratos para que mediante procesos de bioconversión se obtengan biocombustibles como el biogás y el bioetanol, condición que no exceptúa a los materiales lignocelulósicos, a pesar de su contenido de lignina, ya que se puede lograr mediante métodos físicos y químicos la hidrólisis de ésta y la exposición de la celulosa como principal fuente de carbono.

Es posible obtener 60.89 m3 de metano con un potencial energético de 2154.73 MJ que podría aprovecharse en equipos de combustión y lograr reducir al 94% los residuos sólidos generados. Por lo cual se concluye que el estudio es factible técnica, económica y ambientalmente.

V. REFERENCIA

[1] Yiqing Y, Mulan H, Yubing R, Liying M, Yang L, Hongmei S, Yun X, Hua Z, Qien L, Lizhe A. (2012), Anaerobic digestion of poplar processing residues for methane production after alkaline treatment. Bioresource Technology, 134, 347–352. 1-11.

[2] Ye S., Jiayang C. (2001), Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. Bioresource technology, 83,

[3] Qingxi H, Yang W, Wei L, Lihui L, Ningpan X,Yang L. (2014), An application study of autohydrolysis pretreatment prior to poplar chemi-thermomechanical pulping. Bioresource Technology, 169, 155-161.

[4] Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía, 2007. Biomasa: Digestores anaerobios. Madrid: Fondo Editorial IDAE.

[5] Lishi Y, Libing Z., Bin Y. (2014), Enhancement of total sugar and lignin yields through dissolution of poplar wood by hot water and dilute acid flow through pretreatment. Biotechnology for Biofuels, 7, 76.

[6] Martina, Garcia Sola P.E., Corace E.A., Aeberhard J.J., Yank M.R., Lisandro E. (2005), Digestión anaeróbica de virutas y aserrines de maderas utilizadas en la región chaqueña. Ensayos preliminares, Comunicaciones Científicas y Tecnológicas, (Resumen: T-007).

Reducción de precursores de contaminantes en combustibles fósiles mediante la adsorción con materiales mesoporosos modificados

D.López-Becerril[1], D.A. García-Martínez[1], J.C.García-Martínez[1], A.K. Medina Mendoza[2], CR.Tapia Medina[1], J.A.Colín-Luna[1]

[1] Departamento de Energía, Área de Análisis de Procesos, [2]Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa, CP. 02200, México, D. F.

jacl@azc.uam.mx

C. Angeles-Chávez[3], J. Escobar[3]

[3]Instituto Mexicano del Petróleo, Prog. de Ing. Mol., Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, 07730, CDMX, Mex.

jeaguila@imp.mx

Resumen — El hidrotratamiento, es el proceso convencional empleado en las refinerías para la eliminación de compuestos azufrados y nitrogenados en diesel o gasolina. Este proceso requiere de temperaturas entre 560 – 620 K, presiones entre 4 – 5 MPa y en consecuencia elevado consumo de H_2. Aunado a las condiciones de operación, se sabe que el catalizador se desactiva por la inhibición de compuestos nitrogenados presentes en las cargas de diesel, lo que hace más costoso el proceso debido a la regeneración o bien una nueva carga del catalizador. Una alternativa sustentable y de bajo consumo de energía es la adsorción de compuestos azufrados y nitrogenados previo a la hidrodesulfuración. Lo que ha llevado a la búsqueda de nuevos materiales, capaces de remover organocompuestos de tamaño amplio como quinolina o diaquildibenzotiofenos. En este sentido los materiales mesoporosos de sílice tipo SBA-15 han representado una opción conveniente debido a su amplia área superficial (> 600 m^2/g), amplios diámetros de poro (> 3 nm), alta resistencia mecánica, facilidad de síntesis y amplia capacidad de modificación de propiedades fisicoquimicas mediante la incorporación de cationes (Al, Ti, Zr, etc.). Se ha determinado que dependiendo del catión se pueden potencializar sus propiedades fisicoquimicas, lo que promovería una mayor adsorción de compuestos de naturaleza básica. Por tanto, en el presente trabajo, se muestra el potencial uso de las SBA-15 como adsorbentes de contaminantes mediante la adsorción por lotes de una carga modelo del diesel conformada por quinolina y dibenzotiofeno, como moléculas nitrogenadas y azufradas, respectivamente, inmersas en dodecano como un solvente. Así mismo se compara la adición de Al y Zr a la matriz porosa y su influencia sobre el Zn como un sitio metálico para la adsorción del compuesto azufrado. Los materiales son caracterizados mediante diversas técnicas, mostrando el efecto de sus propiedades en la adsorción de compuestos precursores de contaminantes.

Keywords— *Adsorción, ULSD, Hidrodesulfuración, injerto químico, Zn, SBA-15*

I. Introducción

A pesar de todos los esfuerzos por la búsqueda de fuentes de energía sustentables y menos contaminantes, los combustibles fósiles seguirán siendo la solución más inmediata para cubrir la alta demanda de transportación y para casi todas las actividades industriales de la sociedad[1]. En particular, en la transportación, si bien existe la aparición de automotores híbridos, todavía se siguen produciendo altos niveles de contaminantes provenientes de la combustión de mezclas de gasolina o diésel[1-3]. Ante esto, los diversos organismos internacionales (EPA, p. ej.) han limitado el contenido de compuestos azufrados a niveles por debajo de los 15 ppm[1], por lo que los refinadores han desarrollado nuevos catalizadores de hidrotratamiento (HDT) más activos y selectivos hacia compuestos que eleven el índice de cetano y disminuyan también los precursores de partículas suspendidas (aromáticos). Sin embargo, las severas condiciones de operación: presiones mayores a 3 MPa y temperaturas entre 520 – 720 K, altos consumos de hidrógeno y desactivación del catalizador debido a la presencia de compuestos nitrogenados que inhiben los sitios de desulfuración, hacen de este proceso costoso y poco sustentable[1]. Por lo que se requiere de la implementación de nuevos procesos que favorezcan la disminución de compuestos azufrados o de moléculas estéricas que contribuyan a elevar la calidad del combustible. La adsorción de heteroátomos precursores de contaminantes, por medio de adsorbentes sólidos es una opción rentable debido a que el proceso se puede llevar a cabo a presión atmosférica, temperaturas moderadas (T < 323 K), no se requiere de hidrógeno y en algunos casos la regeneración del material adsorbente es relativamente sencilla[4]. En este sentido, el tipo de adsorbente utilizado es un punto clave para alcanzar bajos niveles de compuestos azufrados y nitrogenados. De acuerdo a la literatura[], los adsorbentes más empleados son las zeolitas, arcillas naturales y pilareadas, carbones activados, alúmina, sílica gel o materiales mesoporosos del tipo SBA-15, SBA-16 y MCM-41[3,5]. Sin embargo, el amplio tamaño cinético de moléculas poco reactivas como el dibenzotiofeno (DBT) o dialquildibenzotiofenos, moléculas organobásicas tales como la quinolina (Q) o la piridina, hacen suponer que el adsorbente debe al menos poseer tamaños de poro del orden de mesoporos, una función ácida y para mejorar la adsorción del compuesto azufrado una función metálica. En nuestro grupo[4-8], hemos encontrado que las MCM-41 presentan propiedades apropiadas para la adsorción de Q en presencia de DBT, sin embargo, el reducido espesor de pared limita su empleo, dada su baja resistencia mecánica. Las SBA-SBA-16 poseen espesores de pared de más de 12 nm, pero al

parecer el arreglo cúbico de este material restringe la adsorción de tales heteroátomos[4]. Para el caso de las SBA-15, no sólo presentan una alta estabilidad hidrotérmica, debido a su espesor de pared (E_P ca. 6 nm), y un arreglo hexagonal poroso, sino también un amplio tamaño de poro (d_P ca. 6 nm), lo cual las hace atractivas para la adsorción de moléculas de diámetro cinético amplio. Por otro lado, se ha determinado que en el caso de la adsorción de Q una función ácida podría ser conveniente, mientras que para el caso de la adsorción del compuesto azufrado, una función metálica como el Zn, podría mejorar la capacidad adsortiva de estos materiales.

Por lo que, en el presente trabajo, se comparó el efecto del tipo de catión incorporado en la capacidad de remoción de compuestos nitrogenados y azufrados en mezclas de hidrocarburos semejantes al diesel. En este caso, a una SBA-15 se modificaron las propiedades fisicoquímicas, incorporando Al o Zr a la red de sílice, a una relación masica Si/M^+ igual a 5.

II. Procedimiento experimental y teórico

A. Procedimiento experimental

La SBA-15 se preparó mediante el método sol-gel de autoensamblado empleando un surfactante no-iónico (Pluronic-P123) y tetraetilortosilicato (TEOS, ambos de Sigma-Aldrich) como fuente de silicio en solución ácida, de acuerdo a un método ya reportado[9]. El material así preparado, se le incorporó Al o Zr mediante la técnica del injerto químico empleando isopropóxido de Al o Zr, respectivamente, disueltos en etanol. El procedimiento es como sigue a 100 mL de etanol se agregó la cantidad del isopropóxido requerida para obtener una relación Si/M+ igual a 5, esta solución se dejó agitar vigorosamente por 1 h hasta que la mezcla fuera homogénea. Posteriormente, se agregaron 3 g de SBA-15 previamente seca a 393 K por 12 h, la mezcla se dejó agitar por 1h para el caso del catión con Al y de 4h para el caso del Zr. Finalmente, los sólidos fueron filtrados a vacío, secados a temperatura ambiente por 12 h y calcinados según el procedimiento empleado para la síntesis de la SBA-15. Para la síntesis del adsorbente con Zn se empleó el método de impregnación incipiente o de llenado de poro, usando como sal precursora $Zn(NO_3)_2$ 6 H_2O a un carga de metal en peso del 2 % peso. El material obtenido se dejó secar a temperatura ambiente por 24 h y calcinó a 573 K por 2 h. Los materiales fueron distinguidos como SBA-15 para la SBA original mientras que para los modificados con Al y Zr, como SiAl(5) y SiZr(5), respectivamente, y para los adsorbentes con el metal de cinc como $Zn/SiM^+(5)$ donde M^+ es el metal incorporado.

Los materiales se analizaron por DRX, fisisorción de nitrógeno y microscopía electrónica de barrido (MEB). Las pruebas de adsorción se llevaron a cabo en recipientes de vidrio enchaquetados para mantener una temperatura constante de 313 K y presión de 78 kPa. En una prueba típica, a cada recipiente se le agregaron 40 mL de dodecano con Q como molécula nitrogenada, a concentraciones de N desde 50 a 250 ppm en presencia de 500 ppm de S, en todas las pruebas se utilizaron 0.2 g del adsorbente.

B. Procedimiento teórico

Por medio de los resultados cromatográficos, se cuantificó la cantidad remanente del compuesto nitrogenado y azufrado para obtener por balance de materia la cantidad de adsorbato en el adsorbente y, determinar así, su capacidad de adsorción a través de la máxima adsorción, es decir la concentración en el equilibrio. Esta capacidad de adsorción se calculo como sigue:

$$\%\ Remoción = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0}\right) x\ 100 \qquad (1)$$

Donde C_0 y C_e son las concentraciones inicial y en el equilibrio del adsorbato (mmol/L), respectivamente.

III. Resultados

En esta sección se presentan los resultados de caracterización, así como la capacidad de adsorción de los adsorbentes ya señalados.

A. Resultados de caracterización

La Figura 1, muestra los patrones de DRX a bajo ángulo de la SBA-15 y los modificados con los cationes de Al y Zr. En estos difractogramas se muestran los halos de difracción de los planos d(100), (110) y (200) en las posiciones de 0.5, 1.5 y 1.75º, respectivamente de 2θ, característicos de la SBA-15. De acuerdo con estos resultados, la SBA-15 presenta una disminución en la intensidad de las tres reflexiones basales características, las cuales son más pronunciadas para la SiAl(5) que para la SiZr(5), esto esta relacionado con la proporción del número de especies en arreglo hexagonal, sin embargo, los tres picos principales se mantienen por lo que se sigue teniendo un arreglo típico de una SBA-15.

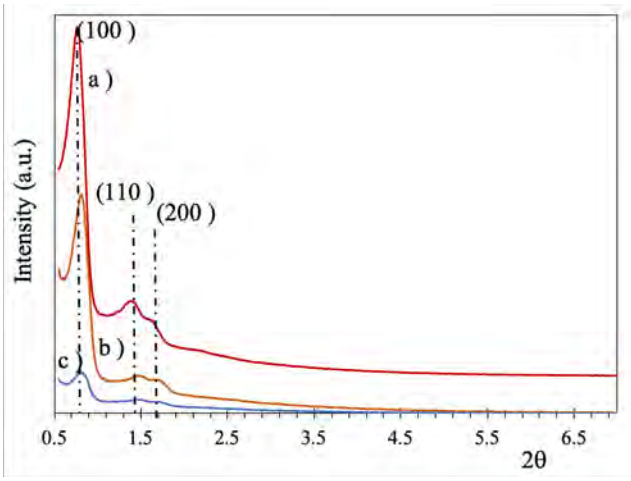


Figura 1. Patrones de DRX de a) SBA-15 original, b) SiZr(5), c) SiAl(5).

Un efecto similar ocurre con los adsorbentes de Zn, no mostrados aquí. No obstante, otros resultados importantes se pueden inferir a amplio ángulo. En la Figura 2 se presentan los patrones de difracción a amplio ángulo de los adsorbentes de $Zn/SiM^+(5)$. En dicha figura, se muestra un único halo de difracción en la posición de 24.5º de 2θ, muy amplio (Δ(2θ) ca. 20º) y poco intenso, característico de materiales amorfos, tal como la sílice. Para las SBA modificadas, no se presentaron halos de difracción de fases como la monoclínica o tetragonal en el caso del óxido de circonio, o gamma o alfa para el caso de la alúmina. Por otro lado, los patrones de difracción tampoco presentaron las reflexiones basales de especies de cinc. De

acuerdo con esto, las partículas del metal poseen un tamaño inferior a 5 nm, el cual no es detectable en DRX. No obstante, un ensanchamiento del patrón de difracción de la Zn/SiZr(5) hasta la posición de 33º de 2θ (Figura 2b), sugeriría partículas de metal ligeramente más grandes que la del adsorbente de Zn/SiAl(5), lo cual se esta investigando con otras técnicas.

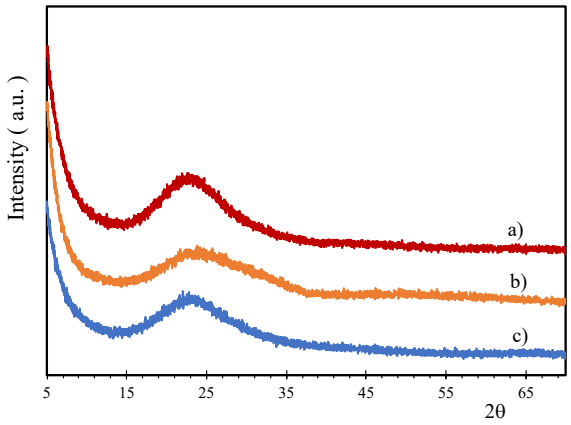


Figura 2. Patrones de DRX de a) Zn/SBA, b) Zn/SiZr(5) y c) Zn/SiAl(5).

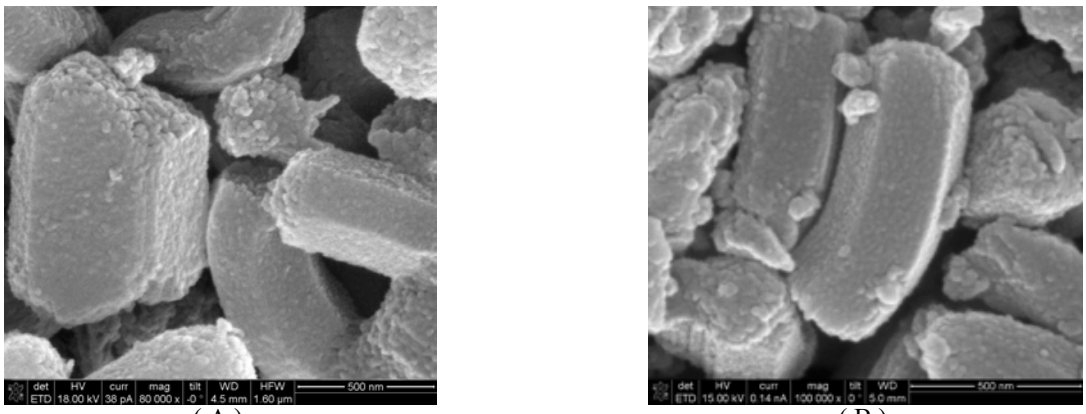
En la Tabla 1 se muestran las propiedades texturales de los adsorbentes empleados. Como se puede observar las propiedades texturales de la SBA-15 original fue de 750 m^2/g, un volumen de poro, V_P, de 1.3 cm^3/g, diámetro de poro, d_P, de 6.8 nm y espesor de pared, E_P, de 6.0 nm. La alta S_{BET} y d_P, sugieren una alta densidad de sitios de adsorción y un espacio apropiado para moléculas de diámetro cinético amplio, respectivamente. Algo semejante ocurre con los adsorbentes modificados con Al y Zr: SiAl(5) y SiZr(5) y los impregnados con Zn: Zn/SiAl(5) y Zn/SiZr(5). Para estos materiales, la S_{BET} presenta cambios menores a un 40% mientras que V_P y el d_P presentan variaciones entre un 40 y 20%, respectivamente. Sin embargo, el orden de magnitud de estas propiedades, son adecuadas para el tratamiento de ese tipo de heteroatomos. Por otro lado, resulta interesante el aumento sustancial en el E_P con el tipo de catión incoporado. En el caso del modificado con Al el aumento del espesor de pared fue de un 10% mientras que para el modificado con Zr fue del 20%, por lo que se esperaría que el adsorbente de Zn/SiZr(5) presentará una mayor resistencia mecánica que el Zn/SiAl(5), evitando posibles caídas de presión por formación de finos. Este aspecto es importante para procesos en continuo, por ejemplo.

Tabla 1. Propiedades texturales y estructurales de los adsorbentes empleados.

Material	S_{BET} (m^2/g)[a]	V_p (cm^3/g)[c]	d_p (nm)[e]	d_{100} (nm)	a_0 (nm)	E_P (nm)
SBA-15	750	1.3	6.8	11.0	12.8	6.0
SiAl(5)	675	1.1	6.3	11.0	12.8	6.5
Zn/SiAl(5)	580.5	1.0	6.2	11.0	12.8	6.6
SiZr(5)	554	0.8	5.6	10.8	12.4	7.0
Zn/SiZr(5)	478	0.7	5.5	10.8	12.4	7.0

S_{BET}= área superficial, V_p = volumen de poro, d_p= diámetro de poro, d_{100}= distancia interplanar, a_0=parámetro de celda unitaria ($a_0=2\, d_{100}/\sqrt{3}$), E_p= espesor de pared ($E_p= a_0- d_p$).

Finalmente, los adsorbentes de Zn/SiAl(5) y Zn/SiZr(5) fueron analizados por microscopía electrónica de barrido (MEB). En la Figura 3 se muestran las imágenes de estos materiales a una amplificación de 500 nm. A estas amplificaciones se puede observar que el tipo de arreglo hexagonal y cílindrico de este material, corresponde al tipo de templante y síntesis usada, ya que la SiO_2 es amorfa. De acuerdo con estas imágenes, no existen diferencias apreciables en estos materiales, aunque en algunas regiones aparecen partículas heterogéneas que podrían ser aglomerados del catión incorporado Al o Zr. Sin embargo, para el número de imágenes analizadas (ca. 100 micorgafías) las regiones donde aparecen éstas partículas son mínimas.

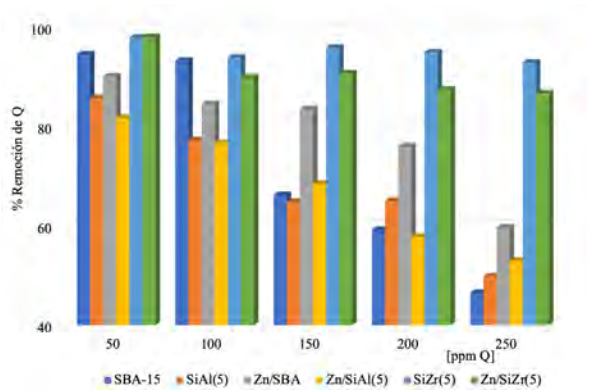


(A) (B)

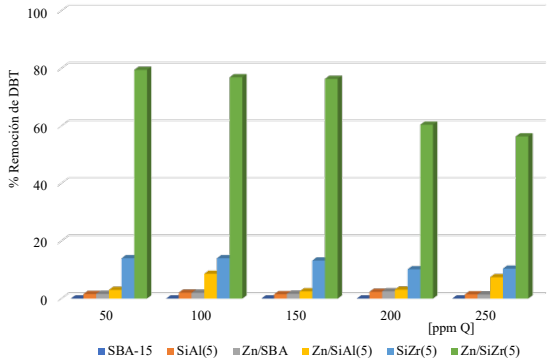
Figura 3. Imagenes de MEB de adsorbentes de A) Zn/SiAl(5) y B) Zn/SiZr(5).

B. Resultados de adsorción

Las Figuras 4A y 4B, presentan el porcentaje de remoción de Q y DBT, respectivamente, a diferentes contenidos de N en Q (50 a 250 ppm) y con una cantidad constante de S en DBT igual a 500 ppm de los adsorbentes, preparados. En la figura 4A, se muestra la cantidad removida de Q. Según estos resultados, la SBA-15 remueve la Q por arriba del 90% a bajos contenidos de Q (50 y 100 ppm), por arriba de los 100 ppm apenas y alcanza un 50% de remoción. Estos resultados se favorecen al incorporar los cationes de Al y Zr. Para el caso del SiZr(5) la cantidad removida es cercana al 95%, incluso a contenidos de 250 ppm de Q. Al incorporar el Zn no se detectaron cambios excepcionales con respecto los adsorbentes sin Zn. Sólo a 50 ppm de Q se encontró que la Zn/SiZr(5) es semejante a la SiZr(5). Estos resultados sugieren que los adsorbentes modificados con Zr presentan una mejor adsorción de Q que los de Al y que el Zn no mejora la capacidad de adsorción de la Q. Por otro lado, la capacidad de remoción del DBT en la solución, es mayor a los materiales que contenían Zr que los modificados con Al. Para estos adsorbentes, la capacidad de adsorción de DBT fue cercana al 60% a altos contenidos de Q, mientras que a bajos, se alcanza el 80%. Con el metal de Zn esta capacidad de remoción se potencializa sólo cuando el Zr esta presente y que esta aumenta hasta 4 veces más que sin el Zn. Estos resultados sugieren que el Zr mejora la remoción de Q y DBT y, de igual manera, se demuestra que el Zr modifica las propiedades fisicoquímicas del adsorbente SiZr(5). Es notable también, que de acuerdo a la Figura 4A, el Zn no mejora la adsorción de Q, por el contrario si mejora sustancialmente la remoción de DBT, lo cual sugiere, como se señaló e la introducción que el Zn es un sitio de adsorción del S, mientras que la modificación de la acidez propicia sitios de adsorción de moléculas de naturaleza básica como es el caso de la Q.



(A)



(B)

Figura 4. Cantidad removida de A) Q y B) DBT empleando adsorbentes de SBA con Al, Zr y Zn a contenidos de 50 – 250 ppm de Q y 500 ppm de DBT.

IV. Conclusiones

En este trabajo, se demostró que los materiales mesoporosos del tipo SBA-15, pueden ser materiales adsorbentes de precursores de contaminantes presentes en combústibles diesel. Esta capacidad de adsorción se debe a su alta área específica y amplio volumen de poro. Se detectó un efecto del tipo de catión incorporado. En este caso los adsorbentes conteniendo Zr mejoran la capacidad de adsorción de Q y en menor medida la de la molécula azufrada. Este efecto es más evidente en la adsorción del DBT aún a altos contenidos de Q. Para este caso se pudo observar que la capacidad de adsorción del Zn/SiZr(5) es 4 veces más grande que la del SiZr(5) sin Zn, indicado que efectivamente el Zn es un sitio de adsorción del DBT.

Reconocimientos

D. López-Becerril agradece al Área de Análisis de Procesos y a su laboratorio, por desarrollar su Proyecto de Integración.

Referencias

[1] Tanimu A., Alhooshani K., Advanced hydrodesulfurization catalysts: A review of design and synthesis, Energy and Fuels 33, 2810 – 2838 (2019)

[2] Suarez.-Bertoa R., Astorga C., Unregulated emissions fron light-duty hybrid electric vehicles, Atmospheric environment 136, 134-143 (2016).

[3] Huang Y., Surawsky N.C., Organ B., Zhou J.L., Tang O.H.H., Chan E.FC., Fuel consumption and emissions performance under reeal driving: Comparison betweeen hybrid and conventional cehicles, Science of the total Environment 659, 275-282 (2019).

[4] García-Martínez J.C., González Uribe H.A., González-Brambila M.M., Colín-Luna J.A., Escobedo-García Y.E., López-Gaona A., Alvarado-Perea L. Selective adsorption of nitrogen compounds using silica-based mesoporous materials as a pretreatment for deep hydrodesulfurization. Catalysis Today. 305, 40-48 (2018).

[5] Thaligari S.K, Srivastava V.Ch., Prasad B., Adsortive desulfuraization by zinc-impreganted activated carbon: chracterization, kinetics, isotherms, and thermodynamic, Clean Techn, Environ Policy 18, 1021-1030 (2016).

[6] Rui, J., Liu, F., Wang, R., Lu, Y., Yang, X. "Adsorptive desulfurization of model gasoline by using different zn sources exchanged NaY zeolites". Molecules. 22, 305(2017).

[7] G.C. Laredo, P. M. Vega-Merino, F. Trejo-Zárraga , J. Castillo, Denitrogenation of middle distillates using adsorbent materials towards ULSD production: A review Fuel Process. Tech. 106, 21–32 (2013).

[8] García-Martínez J.C., González Uribe H.A., González-Brambila M.M., Flores del Río N.G., López-Gaona A, Alvarado-Perea L., Colín-Luna J.A., Effect of Ni on MCM-41 in the Adsorption of nitrogen and sulfur Compounds to Obtain Ultra-Low-Sulfur Diesel, Topics in Catalysis, 61 (15-17), 1721-1733, (2018).

[9] Medina-Mendoza A.K., Cortés-Jácome M.A., Toledo Antonio, Highly dispersed uniformly Pt nanoparticles on mesoporous Al-SBA-15 by solid state impregnation.

Correlación de la solubilidad-temperatura del MTBE presente en aguas contaminadas por hidrocarburos

*Terrazas-Ramírez E.[a], Monterrubio-Badillo M.C.[b], Elizalde-Martínez I.[b,]**
[a] Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional, Av. Acueducto SN, CDMX, 07738, México.
[b] Centro Mexicano para la Producción más Limpia, Instituto Politécnico Nacional, Av. Acueducto SN, CDMX, 07340, México.
*ielizaldem@gmail.com

***Resumen*— El metil terbutil éter (MTBE) es un aditivo de la gasolina para mejorar el desempeño de motores de combustión interna. Este aditivo ha sido señalado como peligroso para la salud humana y el medio ambiente. Durante el procesamiento y transportación de gasolinas se emite MTBE a la atmósfera, al suelo y subsuelo. El compuesto se infiltra en el subsuelo hasta los acuíferos. El mayor peligro a la exposición al MTBE es a través del agua de consumo humano, donde el compuesto es altamente soluble.**

Con la finalidad de caracterizar la concentración del MTBE en aguas contaminadas, es necesario aplicar métodos internacionales bien establecidos y reconocidos por la normatividad mexicana. Durante la determinación de las concentraciones de compuestos en agua, es frecuente tener una alta incertidumbre debido a las condiciones cambiantes del ambiente y la dinámica de los compuestos.

Con la finalidad de tener un referente de la composición del MTBE en agua a diferentes temperaturas, en este trabajo se realizó una revisión de datos de solubilidad del compuesto para derivar una correlación que permita determinar la concentración máxima esperada en aguas contaminadas con hidrocarburos ligeros, para tener un comparativo para futuros trabajos de determinación experimental de las concentraciones. Los resultados de la correlación son satisfactorios en términos de predicción de la concentración experimental de MTBE con la temperatura, con un error global menor del 5%.

Palabras Clave: MTBE, solubilidad, correlación

I. Introducción

El MTBE o metil terbutil éter es un hidrocarburo oxigenado que se ha empleado por mucho tiempo como un aditivo en la gasolina para incrementar su octanaje y mejorar la combustión de la misma; de esta forma se obtiene un mejor aprovechamiento de la gasolina en términos energéticos y al mismo tiempo se reduce en gran medida la emisión de monóxido de carbono a la atmosfera, reduciendo de forma considerable la contaminación atmosférica, ya que se consume mejor el combustible reduciéndose hasta bióxido de carbono y agua en mayor medida.

Fue a partir de los 70s cuando el MTBE vino a sustituir al tetra etilo de plomo lo que resultó a primera vista ser una solución rápida y efectiva a una problemática ambiental que se estaba presentando, debido a las emisiones de plomo que entonces se producían por su empleo. Lo anterior provocó una producción masiva de este compuesto oxigenado con el fin de satisfacer la necesidad en el mercado.

Sin embargo, en ese entonces se desconocía de sus efectos secundarios que podían presentar a largo plazo en la salud humana y al medio ambiente. Posteriormente se le comenzó a prestar atención hasta finales de los años 90 cuando en Santa Mónica California, EU se dieron los primeros reportes sobre la existencia de pozos subterráneos de agua de consumo humano que se encontraban contaminados con MTBE.

La evidencia de la contaminación fue el sabor y olor desagradables del agua aun en bajas concentraciones del éter. A pesar de que aún no se comprobado de forma fidedigna tratarse de un elemento cancerígeno, sí se le atribuye ser el responsable de causar alteraciones importantes a la salud humana. Como desarrollan en su exposición de motivos los autores Johnson, R., Pankow, J., Bender, D., Price, C., Zogorski, J. en el año 2000 [1] en su artículo expresan su inquietud por establecer hasta cuándo se tomará conciencia sobre la contaminación existente del MTBE sobre los pozos de suministro de agua de consumo humano.

II. Usos y Propiedades Del MTBE

A pesar de ser un compuesto que permite un mayor aprovechamiento de la gasolina reduciendo la contaminación atmosférica que se produce durante su combustión, cuando este se encuentra en contacto con el agua termina siendo un contaminante muy peligroso provocado por su alta solubilidad, aun cuando se haya derramado en pequeñas cantidades.

En los últimos años se ha reportado la existencia de pozos de agua subterránea contaminados con MTBE en nuestro país, los cuales mayormente se encuentran ubicados cerca de alguna refinería petrolera, en donde se presume que estos contaminantes han llegado al subsuelo debido a derrames presentados en las mismas, por procesos de advección-difusión.

De entre todos los compuestos que conforman la gasolina el MTBE es el único compuesto que presenta una baja afinidad con el carbono orgánico, un valor entre 1.0 y 1.1 Koc (mg de sustancia absorbida por mg de carbono orgánico), y a su vez una alta afinidad por el agua razón por la cual, si penetra en el

subsuelo, traspasando las sucesivas barreras puede llegar hasta los acuíferos provocando la contaminación del agua. Esta problemática ha conducido a que la comunidad científica preste más atención al fenómeno ambiental que este compuesto estaba presentando y su comportamiento como contaminante en el agua.

Para comenzar con este estudio es necesario partir con un conocimiento básico de las propiedades físicoquímicas de este compuesto referidas en la siguiente tabla.

Tabla 1.- Propiedades físicoquímicas del MTBE

Propiedad	*Valor*
Denominación IUPAC:	2-Metoxi-2-metil propano
Estado de agregación:	líquido
Apariencia:	incoloro
Peso molecular:	88.15 g/mol
Fórmula molecular:	$C_5H_{12}O$
Punto de fusión:	-109 ºC
Punto de ebullición:	55 ºC
Presión de vapor:	32,7 kPa a 25 °C
Punto de volatilidad:	251 mm Hg a 25ºC
Densidad:	740 kg/m³
Límite de explosividad:	inferior 1,6% y superior 15.1% (volumen en aire).
Solubilidad en agua:	~ 26 g/l (10 °C) (42 g/l a 20 °C)
Método de producción:	Oxidación catalítica entre el metanol y el iso-butileno

Asimismo, la Environmental Protection Agency (EPA) establece que la máxima concentración de MTBE en agua potable es de 20-40 ppb (partes por billón) ya que dicho rango no representa un riesgo a la salud. Por encima de esos valores representa un riego latente [2].

De manera significativa el MTBE presenta un punto de ebullición bajo en estado puro, pero con un alto valor de solubilidad en agua. Ello explica en gran medida por qué dicho compuesto presenta gran movilidad y dispersión en el medio antropogénico; asimismo por lo general se concentra en la superficie del agua y debido a ello puede ocurrir la volatilización disminuyendo su concentración. Este comportamiento sobre su desplazamiento se observó en el estudio desarrollado en campo por Robert C. Borden, Robert A Daniel, Louis E. LeBrun IV and Charles W. Davis (1997), en su artículo referente a la biodegradación intrínseca del MTBE y el BTEX en un acuífero contaminado con gasolina [3].

A pesar de lo anterior, una vez en la atmósfera el MTBE interactúa con el ciclo natural del agua y al tener una gran solubilidad con la misma se puede precipitar junto con la lluvia y filtrarse de nuevo en el subsuelo llegando hasta los mantos acuíferos de nuevo limitándose con ello la eliminación de la misma de forma natural.

III. DESARROLLO DE CORRELACIÓN

Con el fin de estudiar el comportamiento que presenta el MTBE en aguas subterráneas es necesario resaltar tres de sus propiedades: su alto grado de solubilidad en el agua, su bajo punto de ebullición y su volatilidad.

La utilidad de disponer de la información anterior radica en que puede emplearse este conocimiento para tener un referente de los métodos analíticos para la determinación de la concentración del compuesto en aguas, así como una perspectiva el nivel de contaminación de un área específica que permita seleccionar la tecnología utilizar para remover ese contaminante de los cuerpos hídricos.

Con estos datos de solubilidad y temperatura del MTBE en agua es posible realizar una representación gráfica que muestre el comportamiento bajo diferentes situaciones, típicamente halladas en el campo de trabajo.

En este estudio se utilizaron los datos derivados del experimento llevado a cabo por A. Filsher, M. Müller y J. Klasmeir (Institute od Waste Managemente and Contaminated Site Treatmenty el Institute of Environmental Systms Research, University Of Osnabrück) [4]. Estos autores compararon sus resultados durante la experimentación con el banco de datos proporcionado por la Enciclopedia de Ullmanns de Química Industrial de 2003, que establece las Propiedades Físicas y Químicas del MTBE fundamentado en el primer estudio realizado al MTBE realizado por Peters, U., Nierlich, F., Sakuth, M. y Laugier, M. en el 2002 [5]. En la Figura 1 se aprecian de forma gráfica los datos que utilizaron.

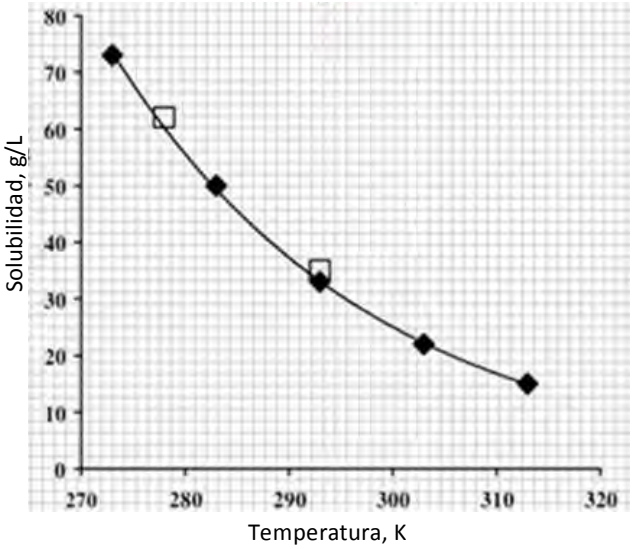


Fig. 1. Dependencia de la solubilidad en agua del MTBE contra la Temperatura. Adaptado de Peters *et al.*, 2002 y Filsher *et al.*, 2004 [4,5]

La finalidad de los autores fue determinar la constante de la Ley de Henry del MTBE a diferentes temperaturas para conocer su capacidad evaporativa, así como su solubilidad en el agua, el cual puede considerarse como su medio de transporte para su propagación. Con estos datos ellos intentaron predecir su comportamiento y dar pauta a mecanismos que permitan el tratamiento y eliminación del MTBE como contaminante del agua.

Con base a esta información se puede cotejar que los resultados que se obtuvieron durante la experimentación presentaron coherencia, pero debido a que el artículo solo presenta la gráfica de resultados, se tuvo que realizar la lectura de cada uno de los puntos en la gráfica para disponer de los datos.

Partiendo del estudio realizado por Peters *et al.*, [5] se tomaron los puntos de referencia, mismo que sirven para

estimar los parámetros del modelo matemático con el objetivo de contar con una ecuación para predecir las concentraciones máximas del MTBE a diferentes temperaturas. Los resultados con dos puntos experimentales se muestran en la Tabla 2

Tabla 2. Solubilidad del MTBE a 5 y 20°C. Valores de la región del estudio de Peters *et al.*, 2002

Temperatura	*Concentración [g de MTBE/L de agua]*
5°C	62.1 ± 1.9
20°C	35.5 ± 1.7

Asimismo, se obtuvieron los datos para un intervalo más amplio, tal como se reporta en la Tabla 3 a partir de la Figura 1.

Tabla 3.- Solubilidad del MTBE de 0 a 40°C

Temp K	*C [g/L]*
273.14	72.66
278	61.33
283	50.53
293.15	34
303	22.66
313	15.33

Se aprecia que para las temperaturas de 5 y 20 °C, ambos datos de solubilidad son similares, considerando el nivel de incertidumbre reportado.

Con el fin de obtener las constantes de un modelo lineal se realizó la transformación de la información en coordenadas lineales a las expresadas en las ecuaciones (1) y (2). Por lo anterior, en el eje de las abscisas se tomarán los valores del logaritmo natural de la concentración y en el eje de las ordenas el reciproco de la temperatura absoluta expresada en Kelvin, quedando de la siguiente manera:

$$y = Ln(C)\ [C, g/L] \quad (1)$$

$$x = 1/T\ [T, K] \quad (2)$$

Bajo esta transformación se obtuvo el gráfico de la Figura 2.

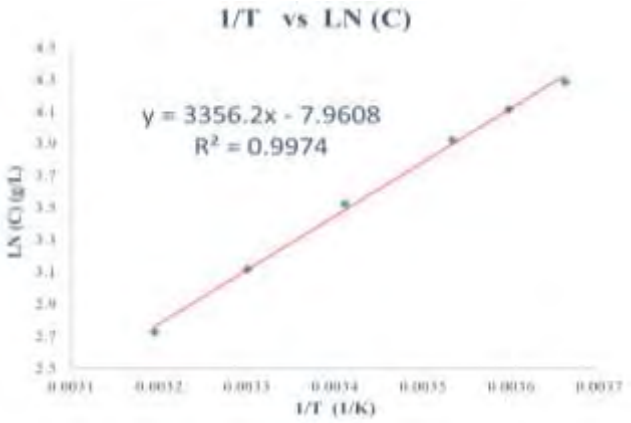


Fig. 2 Gráfica de dispersión de los datos y su estimación lineal

Con la información de los datos transformados, y utilizando el algoritmo de mínimos cuadrados, se generó un sistema de ecuaciones lineales con las incógnitas de pendiente y ordenada al origen. Posteriormente se resolvió dicho sistema para hallar los parámetros del modelo lineal; asimismo se obtuvo el coeficiente de determinación para apreciar numéricamente la bondad del ajuste.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con la ayuda de software se obtuvieron las constantes que intervienen de la función lineal la cual se muestra a continuación:

$$Ln(C) = 3349.3\ x - 7.94 \quad (3)$$

El coeficiente de determinación (R^2) fue de 0.9974, lo cual indica un ajuste aceptable de los datos con el modelo propuesto.

En la ecuación (1) la concentración está dada en gramos de MTBE disueltos en un Litro de agua y la temperatura en Kelvin. Para un valor de temperatura, se puede hallar "x" con la ecuación (2) y calcular posteriormente "y" con la regla de correspondencia expresada en la Ec. (2). Si se desea, se calcula la temperatura para una "x" dada con la ecuación (4). Finalmente es necesario luego realizar la transformación inversa para hallar la solubilidad del MTBE en agua, con la ecuación (5):

$$T = 1/x \quad (4)$$

$$C = \exp(y) \quad (5)$$

De forma general, aplicando el despeje de C a la ecuación (3) se obtiene la expresión matemática de la curva resultante, la cual es:

$$C[g/L] = \exp\ (3349.3\ x - 7.94) \quad (6)$$

Con la finalidad de mejorar la estimación de los parámetros, es posible realizar una regresión no lineal, de la siguiente manera.

Se procede a tabular las concentraciones calculadas con el modelo lineal respecto de la concentración (C_c) y al mismo tiempo se comparan con los leídos de la gráfica (C_e), para posteriormente calcular el error de proximidad, donde el error de cada pareja de datos (e_i) está dada por la Ec. (7):

$$e_i = (C_{e,i} - C_{c,i})^2 \quad (7)$$

Los resultados del error se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4- Cálculo del error del modelo.

Temp. K	*Ce [g/L]*	*Cc [g/L]*	*ERROR*
273.14	72.66	75.35	7.2628
278	61.33	60.82	0.2649
283	50.53	49.16	1.8901
293.15	34.0	32.63	1.8790
303	22.66	22.51	0.0236
313	15.33	15.81	0.2303
			∑= 11.5508

En la Tabla 4 se encuentran los datos experimentales y los puntos obtenidos por la ecuación (6). Para conocer el error

global correspondiente a la proximidad de los puntos, se realiza una suma del error absoluto el valor de 11.55.

Dado que las predicciones del modelo no se ajustan perfectamente a la información de la Fig. 1, se infiere que es posible realizar un ajuste adicional para reducir aún más cualquier desviación de los puntos. Para minimizar este error proveniente de la estimación lineal se realizó un ajuste de los parámetros con algoritmos no lineales utilizando como valores iniciales las constantes involucradas en la ecuación (6).

Lo anterior dio como resultado la siguiente ecuación en relación con los puntos ajustados:

$$C[g/L] = \exp(3191.7\ x - 7.38) \qquad (8)$$

Tabulando los resultados del modelo y comparando con los datos de la referencia se obtiene la información reportada en la Tabal 5:

Tabla 5.- Comparación de solubilidad de Peters *et al.*, 2002 y los predichos por el modelo hallado.

Temp. K	*Ce [g/L]*	*Cc [g/L]*
273.14	72.66	74.04
278	61.33	60.36
283.00	50.53	49.27
293.15	34.0	33.35
303	22.66	23.41
313	15.33	16.72

Calculando la sumatoria de los errores normalizados con respecto a la información experimental, se obtuvo un error global de ~1%.

Con la finalidad de apreciar mejor el poder de predicción del modelo, se realizó la gráfica mostrada en la Figura 3 que

Fig. 3. Temperatura vs Solubilidad del MTBE en el agua

involucra los datos y su comparación con los puntos calculados, de donde se aprecia una buena concordancia, así como el perfil no lineal de la solubilidad del MTBE en agua como una función de la temperatura, típicamente reportado en la literatura.

El error absoluto se redujo de un 11.55 a 7.32 al pasar de la estimación lineal a la no lineal mientras que el error relativo fue en ambos casos menor al 5%, con lo cual se puede argumentar a favor de la validez de la ecuación para predecir la solubilidad del MTBE en el agua a diferentes temperaturas.

Es necesario acotar que la expresión desarrollada se aplica estrictamente solo bajo las condiciones que reportan los datos de solubilidad del MTBE con la temperatura, sin atender las interferencias que podría haber con la presencia de otros contaminantes de hidrocarburos. Es importante realizar esta discusión debido a que al haber derrames e infiltraciones de hidrocarburos derivados de la nafta o gasolina, hay otros compuestos del petróleo que se transfieren al agua y que podrían cambiar en cierta medida la solubilidad del MTBE. Si esos compuestos son también oxigenados probablemente seguirían un patrón similar al MTBE de solubilidad con la temperatura, pero si son hidrocarburos sin presencia de átomos de oxígeno, ello conlleva a que sean menos afines al agua, permitiendo que el MTBE sea el que está en mayor proporción, con lo cual no afectarían en mayor medida su solubilidad. En cualquier caso, hace falta conducir otros experimentos para verificar esta situación y disponer de modelos más completos que consideren las posibles interferencias de otros compuestos.

V. CONCLUSIONES

Se desarrolló un modelo matemático de dos parámetros para relacionar la solubilidad del MTBE con la temperatura en intervalos típicos de esta variable, tales como los encontrados en diferentes áreas contaminadas de aguas con el éter mencionado. Tanto la estimación lineal como la no lineal produjeron errores globales relativos menores del 5 %, mientras que el error absoluto global fue menor para la estimación de los parámetros basada en algoritmos no lineales.

Por lo anterior, se cuenta con una herramienta de partida para predecir la solubilidad del MTBE en aguas a diferentes temperaturas lo cual permitirá validar determinaciones experimentales y hacer estudios de tratabilidad de las aguas residuales.

VI. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo de la Secretaría de Investigación y Posgrado del IPN por el apoyo brindado a través del proyecto SIP-20195583 así como también el apoyo del CONACyT a través del proyecto No. 274276, SIP-2017-RE/065 y SIP-2018-RE/092.

REFERENCIAS

[1] R. Johnson, J. Pankow, D. Bender, C. Price, J. Zogorski. “MTBE To what extent will past releases contaminate comunity water suply wells?”, Enveriomental Science and Tecnology/News, May 1, 2000, pp 210 A-217 A.

[2] EPA, 1997. US Environmental Protection Agency (1997). Drinking water advisory: consumer acceptability adviceand health effects analysis on methyl tertiary-butyl ether (MTBE) US EPA, Office of Water: EPA-822-F-97-008Washington, DC, December.

[3] C. R. Borden, R. A. Daniel, L. E. LeBrun-IV, C. W. Davis. (1997). “Intrinsic biodegradation of MTBE and BTEX in a gasoline-contamined aquifer”. Water Resources Research, 33 (5), pp 1105-1115.

[4] A. Fischer M. Müller J. Klasmeier. (2004). “Determination of Henry’s law constant for methyl tert-butyl ether (MTBE) at groundwater temperaturas”, Germany, Chemosphere, 54 (6), pp 689-694

[5] U. Peters, F. Nierlich, M. Sakuth, M. Laugier. (2003). “MethylTert-Butyl Ether, Physical and Chemical Properties”, Ull-manns Encyclopedia of Industrial Chemistry, sixth ed. VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Wiley. DOI,10.1002/14356007.a16_543, Article Online Posting Date:June 15

Perspectivas de tratamiento de fase libre para mejoramiento parcial de fracciones de petróleo para producir combustibles

*Morales-Blancas M., Mederos-Nieto F.S., Elizalde-Martínez I.**
Centro Mexicano para la Producción más Limpia, Instituto Politécnico Nacional
Ciudad de México, México
*ielizaldem@gmail.com

***Resumen*— Los derrames y purgas de hidrocarburos durante su procesamiento, almacenamiento y transporte impactan de manera negativa la atmósfera, suelo, subsuelo y los acuíferos, dañando severamente la salud humana y el medio ambiente. Los hidrocarburos vertidos al subsuelo eventualmente saturan zonas y aportan masa a los cuerpos de agua, los cuales por advección y dispersión contaminan las fuentes hídricas potables. Para controlar la contaminación, es posible remover la masa de hidrocarburo y remediar el agua contaminada. Sin embargo, las fracciones de petróleo recuperado se disponen, pudiendo causar de nuevo derrames a futuro. A la fecha no existen planteamientos de la reutilización de los hidrocarburos líquidos derramados, debido a su complejidad. Una alternativa en lugar de su disposición es su caracterización y posterior procesamiento catalítico para remover contaminantes como el azufre e incrementar la concentración de fracciones combustibles. En esta propuesta se analizan las perspectivas de aprovechamiento de la fase libre por medio del hidrotratamiento, con la descripción detallada del sistema de purificación, reacción, catalizadores, reacciones químicas y técnicas de caracterización de materias primas y productos, con lo cual es altamente viable mejorar la calidad de las fracciones para utilizarlas posteriormente como combustibles.**

Keywords*— *fase libre; hidrotratamiento; combustibles.

I. INTRODUCCIÓN

El sector energético en el mundo es un elemento clave para el desarrollo económico, este impulsa las actividades productivas de toda industria y propicia beneficios y calidad de vida a las personas. De acuerdo con cifras del "World Energy Balances", de la Agencia Internacional de Energía (IEA), la producción mundial de energía primaria en 2016 disminuyó 0.3% respecto al año anterior, alcanzando 13,760.81 millones de toneladas equivalentes de petróleo (MMtep). Los países con mayor participación fueron: China, Estados Unidos, Rusia, Arabia Saudita e India, con 17.2%, 13.9%, 10.0%, 4.9% y 4.1%, respectivamente, mientras que México se colocó en el decimosexto lugar con 1.3% de producción de la energía total mundial. En 2016, el crudo sobresalió en primer lugar de la producción mundial de energía primaria con 32.5%, 0.6% más que el año anterior. A nivel mundial los sectores económicos industrial y transporte fueron los de mayor consumo energético con una participación de 28.9% y 28.8% respectivamente del total. El panorama mundial de producción y consumo de energía es similar en México, donde los hidrocarburos (HCs) aportaron el 84.54% de la generación total de energía en 2017 y el sector transporte presentó el mayor consumo energético con un 44%, el cual se distribuyó de la siguiente manera: 63.7% a gasolinas, 26.1% a diésel, 7.3% a querosenos y gas licuado con un 2.6% [1].

Las intensas actividades petroleras y de obtención de los derivados del petróleo en diversas regiones del país, tanto en terreno firme como en el mar, han contribuido a una severa contaminación por hidrocarburos y otro tipo de sustancias potencialmente tóxicas, que se han dispersado en la atmósfera, el mar y han penetrado el suelo, contaminando cuerpos de agua potencialmente utilizables para satisfacer las necesidades humanas primarias [2].

La contaminación del suelo y el agua ha venido en aumento como resultado del incremento en volumen y severidad de las operaciones de la extracción de HCs, malas prácticas de explotación, refinación, distribución, mantenimiento y almacenamiento de petróleo crudo y sus derivados [3] (gasolinas, naftas, diésel, queroseno, combustóleo y coque de petróleo), así como, por efecto de descargas, emisiones, fugas y derrames causados por fallas en sistemas de tuberías y drenaje, volcaduras de autotanques, tomas clandestinas [4], disposición de recortes de perforación, lodos aceitosos y aceites lubricantes gastados [5].

Con respecto a la cuantificación de derrames de hidrocarburos en el país, PEMEX, tiene registrados 223 eventos relacionados con fugas y derrames ocurridos durante 2017, que representa un incremento del 16.1% respecto a los que se presentaron en 2016. No obstante, el volumen considerado derramado es relativamente menor (ver Tabla 1). De los 223 eventos señalados, 163 de ellos están relacionados con derrames de HCs a suelos y 13 con derrames en cuerpos de agua, mientras que 47 eventos se relacionan con fugas de gas a la atmósfera. Esta estadística no incluye los eventos originados por tomas clandestinas [6].

El gran impacto negativo que los HCs han tenido en los factores biótico y abiótico (suelo, subsuelo, aguas superficiales

Tabla 1. Cuantificación de derrames de hidrocarburos en México

Métricas	Años		
	2015	*2016*	*2017*
Número de eventos	209	192	223
Volúmen liberado (bbl)*	1,164	8,120	506
Volúmen liberado (MMpc**)	24	18	5

* Barriles, ** Millones de pies cúbicos

y aguas subterráneas), así como en el organismo de los seres humanos; ha impulsado el desarrollado de una rama de la ingeniería llamada "Ingeniería de la Remediación", que se define como un conjunto de operaciones realizadas con el objetivo de controlar, disminuir o eliminar los contaminantes presentes por HCs vertidos al medio ambiente [7][8]. Existen técnicas fisicoquímicas, térmicas o biológicas de remediación ambiental, siendo estas últimas las más utilizadas, por ser más económicas y amigables con el medio ambiente. La biorremediación está sujeta a que los microorganismos puedan biodegradar el tipo y concentración de HCs presentes, por lo general, bajas concentraciones. Por ello, en las primeras fases se requieren técnicas fisicoquímicas para extraer mecánicamente el exceso de HCs [9][10], con la finalidad de reducir la fuente de estos, y cumplir con la concentración de HCs viable a biodegradar.

La selección de las técnicas de remediación de suelos o zona no saturada depende del tipo de suelo e HCs presentes. Hidrológicamente el suelo queda definido de manera descendente en: zona edáfica, zona vanosa o no saturada, nivel freático, zona saturada y acuífero [11]. Siendo la zona no saturada el área para la recuperación de las fracciones de HCs, donde los poros están totalmente llenos de agua. La remediación de áreas contaminadas debe cumplir con la norma mexicana NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012 *Límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y lineamientos para el muestreo en la caracterización y especificaciones para la remediación* y NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 *criterios para la caracterización y determinación de concentraciones de remediación de suelos contaminados* [2], para restaurar y recuperar las áreas afectadas de la matriz suelo.

Además de la biodegradación, las técnicas de remediación contemplan que la mezcla de HCs, gases generados y suelos contaminados sean incinerados y confinados, por ser clasificados como residuos peligrosos de acuerdo con la Ley General para Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR, 2018). Sin considerar que las fracciones de petróleo recuperadas tienen el potencial de ser convertidas a combustibles líquidos útiles (gasolina automotriz, diésel, combustóleo, turbosina y coque de petróleo) por medio de los procesos térmicos y químicos de la refinación; donde existe el potencial de recuperar fracciones de HCs en fase libre y la posibilidad de re-procesarse ahí mismo, aunque se requiere de estudios y evaluaciones técnicas pertinentes para optimizar el uso de la infraestructura de conversión química, sin alterar apreciablemente la operación actual de las unidades de refinación de petróleo.

A. *Composición del petróleo*

El petróleo es una mezcla de HCs con pequeñas concentraciones de azufre, nitrógeno, oxígeno y trazas de metales como níquel y vanadio, ver composición en Tabla 2 [12]. Las técnicas de remedición, incluida la biorremediación de zonas contaminadas, clasifican a los HCs hallados en fracciones ligeras, medias y pesadas [13][8][14]. El concepto de fracciones hace referencia al intervalo del número de átomos de carbono presentes en cada corte, cuya relación entre ellos, es la siguiente: fracciones ligeras cuyas moléculas contienen entre cinco y diez átomos de carbono (C5 a C10), fracciones medias cuyas moléculas contienen de diez y veintiocho átomos de carbono (C10 a C28) y las fracciones pesadas con moléculas que contienen entre veintiocho y cuarenta átomos de carbono (C28 a C40) [15][8].

Por otro lado, la clasificación general de los HCs por familias, de acuerdo con su estructura molecular de carbono e hidrógeno se describe a continuación:

1) Parafinas: Alcanos saturados con cadenas lineales o ramificadas (isoparafinas), pero sin ninguna estructura de anillo, de fórmula general C_nH_{2n+2}, donde n es el número de átomos de carbono.

2) Cicloparafinas (naftenos): HCs saturados que contienen uno o más anillos, cada uno de los cuales puede tener una o más cadenas laterales de parafinas (conocidos como HCs alicíclicos), su fórmula genérica es C_nH_{2n}.

3) Aromáticos: HCs que contienen uno o más núcleos aromáticos como el benceno, o estructuras de anillos similares, su fórmula general es C_nH_{2n-6} [12] [16].

B. *Caracterización del petróleo*

Es necesario caracterizar la fracción en fase libre recuperada para su análisis ya que se trata de mezclas de diferentes isómeros, aunado a la complejidad de las interacciones de mezclado en el subsuelo, producto de derrames asíncronos, así como reacciones con el medio.

Entre las técnicas más utilizadas para la descripción apropiada de fracciones de HCs se encuentran: densidad, gravedad específica, gravedad API, viscosidad, masa molecular promedio, índice de refracción, porcentaje de azufre y curva de destilación [17][18][12].

El Instituto Americano del Petróleo creó la escala de gravedad API para reportar la calidad específica del petróleo [19]; en adición a esta, la clasificación por viscosidad y densidad que se muestran en la "Fig. 1" son parámetros de caracterización complementarios y fundamentales. El método de caracterización n.*d*.M. (n=índice de refracción, *d*=densidad

Tabla 2 Composición típica del petróleo

Elemento	Porcentaje en peso
Carbono	83 a 87
Hidrógeno	10 a 14
Nitrógeno	0.1 a 2
Oxígeno	0.05 a 1.5
Azufre	0.05 a 6
Metales (Ni y V)	< 1000 ppm

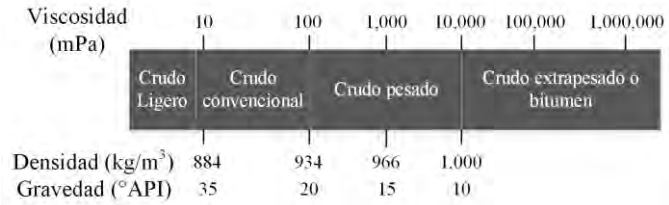


Fig. 1 Clasificación del petróleo por viscosidad, densidad y gravedad API. adaptado de [12]

y M=masa molecular) permite la determinación de distribución de átomos carbono. La destilación simulada es un método cromatográfico, útil para obtener las curvas de destilación al integrar incrementos del área total y relacionarlos con los puntos de ebullición de los componentes dentro de cada incremento, que se calculan a partir de los puntos de ebullición conocidos de las n-parafinas fácilmente reconocibles [12].

C. Refinación del petróleo

La refinación es un conjunto de procesos que se aplican al petróleo para separar y transformar sus componentes en productos útiles. La destilación atmosférica y destilación al vacío son las primeras etapas, basadas en la separación de los componentes por diferencia de volatilidades, los procesos posteriores implican transformaciones químicas, tales como la desintegración, hidrotratamiento, reducción de viscosidad, coquización, alquilación, reformación e isomerización, ver "Fig. 2". El proceso de desintegración catalítica es utilizado para convertir petróleo crudo o sus fracciones de alto punto de ebullición como el gasóleo, en nafta y otras fracciones de menor punto de ebullición; la fracción líquida se pone en contacto con un catalizador bajo ciertas condiciones de temperatura, presión y tiempo de reacción [12] para lograr dicha conversión. Dentro de los procesos de conversión química más utilizados, que permiten mejorar la calidad de los crudos y sus fracciones, destaca el hidroprocesamiento (HDP).

El HDP requiere presencia de hidrógeno en la reacción química, para disminuir la formación de coque y aumentar el rendimiento de los componentes de bajo punto de ebullición [12][20] así como remover heteroátomos indeseados, y un catalizador constituido principalmente de al menos un metal no noble del Grupo VIII y de al menos un componente del Grupo VIB de la Tabla Periódica, depositados en un soporte de alta área superficial específica constituido por óxidos metálicos, tal como alúmina, sílica, titania y sus mezclas, además de promotores como fósforo y boro, entre otros. [21]. Las fases activas de los catalizadores más utilizadas son de Mo, Ni, Co y Cr soportados en alúmina o alúmina-sílica [12].

El HDP involucra tanto el hidrotratamiento (HDT) como la hidrodesintegración (HDC). En el primer caso, la finalidad es remover los átomos diferentes al carbono e hidrógeno; mientras que, en el segundo caso, se promueven en mayor extensión los rompimientos C-C, con el objetivo de reducir fracciones de alto punto de ebullición en las cargas de alimentación.

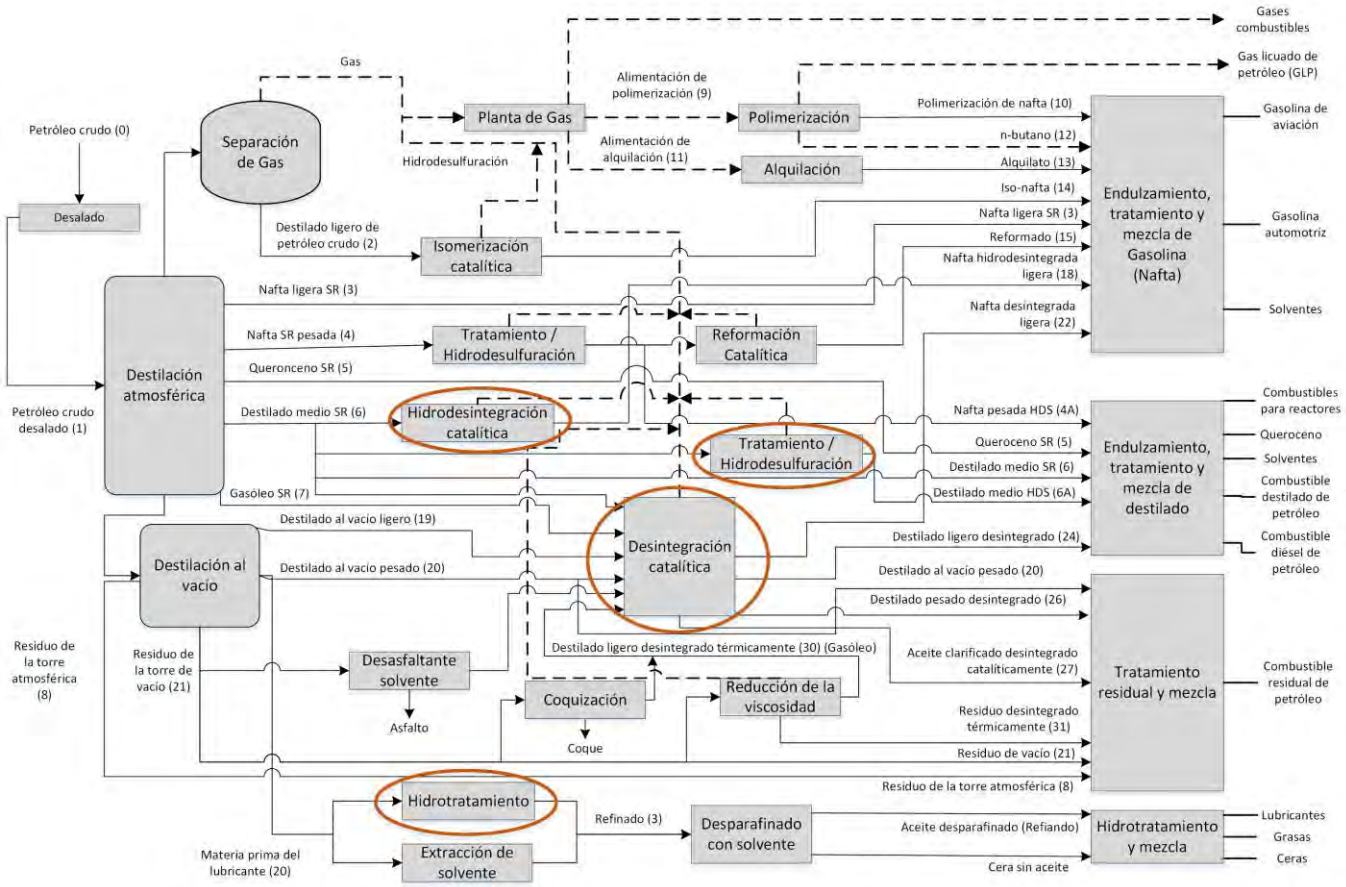


Fig. 2 Esquema general de una refinería, adaptada de [12]

Las reacciones de HDT se dividen en hidrodesoxigenación (HDO), hidrodesaromatización (HDA), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesmetalización (HDM), hidrodesintregración (HDC) e hidrodesulfuración (HDS), dependiendo de los compuestos a saturar o elementos a remover. La HDS proporciona altos rendimientos en la remoción de los compuestos azufrados presentes en forma de sulfuros, disulfuros, tioles, tiofenos, benzotiofenos (BT), dibenzotiofenos (DBT), benzonaftotiofenos (BNT) y dinaftotiofenos (DNT). Los catalizadores que se han utilizado son $NiMo/Al_2O_3$ y $CoMo/Al_2O_3$, el segundo empleado tanto en el tratamiento de fracciones como en crudos pesados; si la actividad es baja se modifican las condiciones de temperatura, presión y tiempo de reacción para mejorar rendimientos [21]. Las temperaturas empleadas están en el intervalo de 533.15 K a 618.15 K con una presión de 3.447 MPa a 6.894 MPa, ver "Fig. 3" [12].

El proceso de HDC es similar a la desintegración catalítica, donde al hacer reaccionar la mezcla de HCs con hidrógeno, se rompen los enlaces de las moléculas y ocurren otras reacciones que permiten remover los heteroátomos, por ejemplo, de azufre, mejorando las propiedades para obtener principalmente gasolinas y destilados; cuando se utiliza con HCs aromáticos, este proceso permite la ruptura de sus anillos por la previa saturación. Los catalizadores más utilizados para este proceso están basados en CoMo o NiMo soportados sobre alúmina y los reactores empleados principalmente son de lecho escurrido; las condiciones de operación típicas son temperaturas de entre 533.15 K y 698.15 K y presiones de 0.689 MPa a 6.894 MPa, dependiendo de la fracción a tratar, ver "Fig. 4". Posteriormente al HDP de fracciones residuales de petróleo, se requieren otros procesos de mejoramiento como reformación catalítica, alquilación, polimerización, isomerización o desparafinado, así como, procesos de mejoramiento como endulzamientos para comercializar el combustible [12].

En la actualidad las regulaciones ambientales a nivel mundial, como la EPA-2004 y la Euro IV, definieron que los combustibles fósiles utilizados en los automóviles deben tener niveles ultrabajos de azufre, 15 partes por millón en peso (ppm_p) máximo para diésel según la American Fuel & Petrochemical Manufactures (AFPM) en su publicación en línea "Diesel Sulfur" y 10 ppm_p máximo para diésel y gasolina según la Directiva 2009/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo [22]. En México la NOM-016-CRE-2016, *Especificaciones de calidad de los petrolíferos,* establece los valores de contenido de azufre para gasolinas, diésel, turbosina, combustóleo intermedio, entre otros, cumpliendo los métodos de prueba de determinación de azufre en productos de petróleo mediante espectrofluorimetría de rayos X por dispersión de energía (ASTM D4294) y determinación de azufre total en hidrocarburos ligeros (ASTM D5453, D2622, D7039 y D7220).

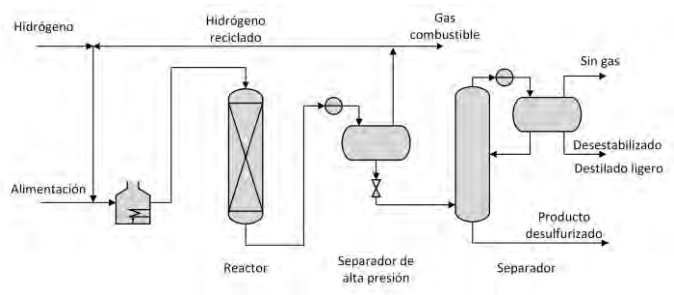


Fig. 3 Diagrama de hidrodesulfuración, adaptado de [12]

Con referencia a las remediciones realizadas en nuestro país, a pesar de que se tienen registros de la caracterización de HCs presentes en zonas contaminadas, como la ex-refinería "18 de Marzo" [13], no se han desarrollado propuestas de tratamiento de las fracciones residuales recuperadas para convertirlas en materia prima reutilizable en lugar de incinerarlas y confinarlas. Sin embargo, actualmente PEMEX busca la recuperación de HCs de los sistemas de efluentes contaminados en las refinerías [23].

Por ello, este trabajo plantea analizar la perspectiva de valorizar las concentraciones de HCs en fase libre, recuperadas en predios de refinerías, por medio del HDT con una descripción detallada del sistema de purificación, técnicas de caracterización de la materia prima y productos, reacciones químicas del HDP, para obtener fracciones ligeras y con menor concentración de azufre que tengan el potencial de finalmente ser convertidas en combustibles con procesos adicionales, dando un valor agregado a las técnicas de remedición ambiental.

II. Metodología propuesta para valorizar HC

A continuación, se describe una serie de etapas que permiten valorizar la fase libre recuperada de zonas contaminadas en predios de refinerías.

A. *Muestreo para valorización*

La extracción de fase libre es una técnica fisicoquímica *in situ*, cuyo objetivo es separar los contaminantes del suelo para su posterior tratamiento depurador, por medio de la perforación de pozos verticales en suelos permeables a los que fluye el contaminante [24], por la extracción.

Inicialmente se determina si se encuentra fase libre en los pozos por medio de sondas, y posteriormente se obtienen los

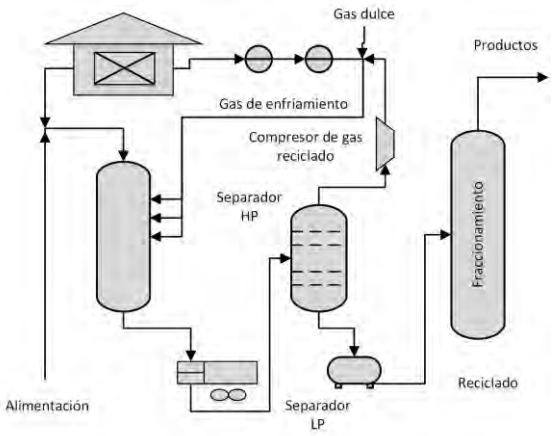


Fig. 4 Hidrodesintegración de una sola etapa, adaptado de [12]

espesores aparentes; si el pozo es productivo con relación a la cantidad de HCs, se toma un volumen de muestra; el cual, posteriormente se decanta para remover el agua residual. Esta secuencia se repite en varios pozos para acumular muestra suficiente, formando una mezcla de fracciones de varios puntos de la zona contaminada para su valorización, almacenando en contenedores con identificación.

B. *Caracterización de la carga*

Debido a las diferencias que existen entre las fracciones obtenidas por destilación y procesos posteriores, es importante clasificarlas según su carácter dominante, es decir, por su distribución entre las tres series químicas principales que las forman: parafínica, nafténica y aromática según la reactividad química de estas series; desde el punto de vista molecular pueden ordenarse así [25]:

Parafínica < nafténica < aromática

Se ha constatado, que en cada serie química se producen fragmentaciones preferenciales gracias a las cuales se pueden caracterizar. Por ejemplo, las parafinas producen generalmente fragmentos $C_nH_{2n+1}^+$ y los aromáticos producen fragmentos principales $C_nH_{2n-6}^+$ y $C_nH_{2n-7}^+$ [25].

Conocer la composición de la muestra permite identificar el proceso al cual debe ser sometida para su conversión; los catalizadores de HDS convencionales tienen buenas aplicaciones con destilados medios y naftas pesadas para remover el azufre y obtener gasolinas, la HDC se utiliza para fracciones destiladas medias o pesadas para obtener combustibles como turbosina, diésel y gasolina. La composición esperada de la carga a tratar sería de una fracción media como un gasóleo, que tiene una longitud de cadena de carbono de C17 – C20 [26], que además, podría contener un porcentaje pequeño de fracción pesada; debido a que las fracciones ligeras presentan como característica principal alta volatilidad, evaporándose al realizarse las perforaciones, dificultando su recuperación.

Por lo anterior, las técnicas de caracterización de materia prima y productos, así como métodos ASTM aplicables se presentan a continuación:

1) Gravedad API Permite conocer densidad y gravedad especifica (1) de cada muestra utilizando un hidrómetro y clasificar las fracciones en medias o pesadas, aplicando el método ASTM D287 *Método de prueba estándar para la gravedad API de petróleo crudo y productos petrolíferos (método de hidrómetro).*

$$\text{Gravedad API} = \frac{141.5}{\text{Gravedad especifica a 60/60 °F}} - 131.5 \qquad (1)$$

2) Viscosidad cinemática: Es la viscosidad dinámica dividida por la densidad, y en unidades de metros cuadrado por segundo; se determina con un viscosímetro, siguiendo el procedimiento *ASTM D445 Método de prueba estándar para determinación de la viscosidad cinemática de líquidos transparentes y opacos.*

3) Análisis elemental de azufre: Permite conocer la concentración total de azufre de las muestras y productos del HDT, cumpliendo el método ASTM D4294 *Método de prueba estándar para determinación de azufre en petróleo y productos derivados del petróleo mediante espectrofluorimetría de rayos X por dispersión de energía.*

4) Puntos de ebullición por destilación simulada: La reproducción de los puntos de ebullición que permite determinar la calidad de la materia prima y los productos posibles a obtener, aplicando el método ASTM D2887 *Método de prueba estándar para la distribución en el intervalo de ebullición de las fracciones de petróleo por cromatografía de gases,* utilizando el sistema de destilación simulada SHIMADZU, basado en el Cromatógrafo de Gases GC 2010 y diseñado con accesorios, software y consumibles necesarios para cumplimiento con los métodos de destilación simulada: ASTM D2887, ASTM D3710, ASTM D5307, ASTM D6352 y ASTM D7169.

Incluye software LabSolutions GC e incluye el software Simdist integrado para su control y manejo de datos; dos columnas capilares: una para métodos de bajas temperaturas y otra para métodos de altas temperaturas, para ser instaladas en el horno una a la vez.

C. *Sistema de reacción*

El desarrollo experimental emplea un micro reactor Parr, serie 4590, con agitación, capacidad nominal de 100 ml y junta de grafito flexible de altas presiones (HP) hasta 34.474 MPa y altas temperaturas (HT) hasta 773.15 K, medidas con un termopar fijo Tipo J (hierro-constante). El cabezal de conexiones es fijo sobre la base de soporte del reactor, al cual se conectan: líneas de alimentación de gas, descarga y agua de enfriamiento, termopar, manómetro, agitador y chaqueta soldada. La agitación es por medio de un motor, con velocidad de hasta 1700 rpm, fabricado de acuerdo con ASTM E230. Su controlador modelo 4848 permite monitorear y controlar temperatura y velocidad de agitación; como parte de seguridad en el control, se tiene un paro por alta presión y temperatura configurables.

1) Descripción del prodecimiento de uso del sistema de reacción

Antes de comenzar, verificar que el reactor se encuentre limpio y el sello de grafito en buen estado, de preferencia emplear un sello nuevo; en caso de encontrarse dañado, retirarlo totalmente y remplazarlo. Una vez preparada la relación catalizador/carga del 5% en peso, llenar sin sobrepasar 75% de la capacidad del reactor y colocar en posición vertical sin afectar el termopar y agitador, colocando junta de sujeción al cuerpo del reactor con la base superior, ejerciendo un torque de 16.26 N. m a los tornillos, utilizando un torquímetro; posteriormente, energizar el interruptor principal del controlador para monitoreo de temperatura, presión y velocidad de agitación.

Por seguridad, hay que confirmar que no exista fuga en el sistema, verificando que la válvula de salida de gas se encuentre cerrada y posteriormente abrir válvula de suministro e inyectar nitrógeno de alta pureza (INFRA), verificando su

entrada al sistema por medio del manómetro; una vez cerrada la válvula de suministro, verificar que la presión en el sistema se mantenga, una vez confirmada la hermeticidad del reactor, liberar el gas con la apertura de la válvula de salida y posteriormente volver a cerrar. Proceder a inyectar hidrógeno cromatográfico 99.998% de pureza (INFRA) hasta el valor de presión inicial deseado.

Comenzar calentamiento hasta alcanzar la temperatura deseada registrando y monitoreando los tiempos de incremento de temperatura y presión, una vez alcanzada la temperatura se activa el motor y comienza la agitación a las revoluciones por minuto determinadas, ver "Fig. 5". Continuar con el registro y monitoreo de temperaturas y presiones durante los tiempos de reacción establecidos. Al término de la reacción, esperar que disminuya la temperatura del sistema al valor de temperatura ambiente, posteriormente realizar el desfogue de los gases y retirar tornillos de sujeción de la junta, para desmontar el reactor. Finalmente realizar el filtrado del producto con filtro de papel cuantitativo Whatman #40 (8 µm) de 185 mm de diámetro, para su posterior caracterización.

2) Consideraciones para el catalizador

Se desarrolló una comparativa de las condiciones de reacción aplicadas en trabajos previos de HDS y HDC, esta comparativa se muestra en la Tabla 3.

3) Consideraciones para el catalizador

Las reacciones que ocurren en el HDT se pueden clasificar como reacciones de hidrogenólisis, donde se tiene un rompimiento de enlaces C-S (HDS) y C-C (HDC), e hidrogenación donde se adiciona hidrógeno a compuestos no saturados; en la "Fig. 6" se presentan ejemplos de las reacciones químicas presentes en la HDS y las reacciones de la HDC se presentan en la "Fig. 7" [16].

4) Conversión, selectividad y rendimiento de las reacciones múltiples.

Durante la fase experimental se pueden presentar tres tipos de reacciones múltiples: serie, paralelo e independiente; en las reacciones en paralelo, el reactante es consumido por dos reacciones diferentes para formar productos diferentes; en las reacciones en serie, el reactante forma un producto intermedio, el cual reacciona para formar otro producto; y las reacciones independientes, ocurren cuando en la alimentación de la materia prima existen varios reactantes y ocurren sin competencia entre sí por los sitios activos [27]. Es por ello por

Tabla 3. Consideraciones para HDP

Tipo de reactor	Carga	Catalizador	Condiciones de operación
Reactor continuo Reactor discontinuo	Nafta Gasóleo ligero Gasóleo pesado Compuestos de azufre	$CoMo/Al_2O_3$ $NiMo/Al_2O_3$ $CoMo/Al_2O_3TiO_2$ $CoMo/ Al_2O_3$-K	T= 573.15 a 673.15 K P= 6 a 8 MPa

lo que se requiere determinar la selectividad, que es la relación del número de moles del producto deseado dividido por el número de moles de un producto de referencia (2), la conversión representa cuánto se transformó del reactivo (3) y el rendimiento es la. cantidad de producto obtenido con relación a lo esperado (4). Las definiciones matemáticas se muestran a continuación.

III. Discusión

Los trabajos de remediación cumplen con el saneamiento de las áreas contaminadas, manejo y disposición de residuos con apego a la normatividad vigente, pero no se han valorizado los HCs considerando todas sus propiedades. Hoy en día, únicamente se clasifican después de implementar alguna técnica fisicoquímica, donde se obtiene una disminución en la concentración y volumen de HCs presentes, para posteriormente seleccionar la técnica de biorremediación adecuada.

Por otro lado, los trabajos de HDP se enfocan en el análisis de la respuesta y comportamiento de los catalizadores propuestos para las reacciones, evaluando su rendimiento y durabilidad con diferentes cargas de refinación; así como los productos obtenidos en los procesos variando generalmente valores de presión, temperatura y tiempos de reacción, dejando a un lado el origen de las fracciones con las que se trabajó. Algunos trabajos refieren el uso de fracciones aportadas por plantas de refinación, pero sin mencionar si se pudieran tratar de fracciones que fueron recuperadas.

Por lo anterior, la importancia de presentar esta perspectiva de valorizar las fracciones libres y mostrar el panorama completo del potencial que puede tener la mezcla de HCs como materia prima, dando valor agregado a las remediaciones y prevenir la contaminación futura del agua y el suelo, evitando el confinamiento de HCs. Las técnicas de caracterización aplicadas a las fracciones libres recuperadas son determinantes

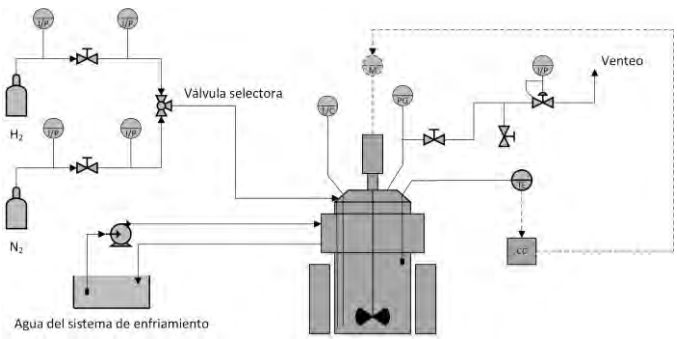


Fig. 5 Diagrama de reactor Parr para proceso de HDT

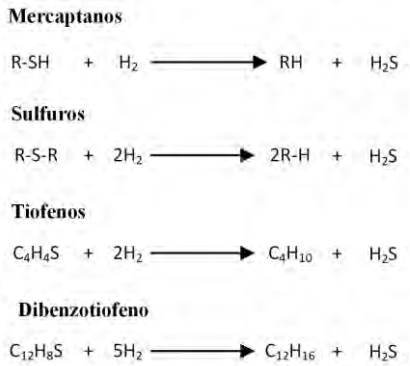


Fig. 6 Reacciones químicas presentes en HDS, adaptado de [16]

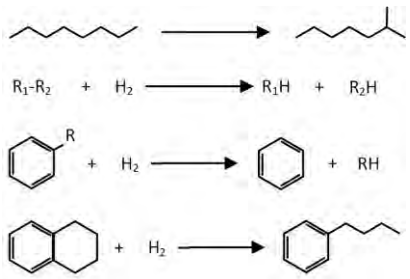


Fig. 7 Reacciones químicas presentes en HDC, adaptado de [16]

para identificar su aprovechamiento como materia prima para el HDP, para ello se considera aplicar métodos ASTM como la destilación (ASTM D2887).

Obtener altas conversiones en el HDP, depende de las condiciones de operación definidas, por lo cual, se presentan los criterios seleccionados para la fase experimental en la Tabla 4, considerando cuatro parámetros de proceso (presión, volumen, velocidad de agitación y relación catalizador/carga), además de variar la temperatura en tres niveles diferentes y tiempos de reacción de 1 a 4 horas en el reactor discontinuo.

Con la finalidad de reducir el efecto de la resistencia a la transferencia de masa, fluido-partícula, se propone un triturado al catalizador $NiMo/Al_2O_3$, cuyo tamaño de partícula sea el equivalente al diámetro de malla 60/70, que va a contribuir a obtener fracciones ligeras con menor cantidad de heteroátomos, principalmente de azufre, por las reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación que se pueden presentar en el sistema.

Aplicar las mismas técnicas de caracterización en los productos del HDP, asegura que el análisis de las conversiones tenga las mismas bases de comparación para mayor certeza de los resultados y así poder identificar si es pertinente adicionar la carga a las plantas de HDC o HDS de fracciones medias o considerar que las fracciones recuperadas de las plantas de refinación son aptas para una desintegración catalítica o HDT de fracciones residuales como las del destilado al vacío, obteniendo como productos finales gasolinas, diésel, querosenos o lubricantes. Los posibles procesos donde se puede procesar la fase libre recuperada se identifican en la "Fig. 2" con círculos de color.

Tabla 4. Parámetros del sistema de reacción

Parámetro	***Selección***
Catalizador	$NiMo/ Al_2O_3$ d_{pe} – malla 60/70
Relación catalizador/carga	5% peso/% peso
Gases	Hidrógeno, alta pureza 99.998%
Presión inicial, a T_0	7 MPa man.
Velocidad de agitación	750 rpm
Volumen máximo	20 -75 ml
Temperatura	613.15 - 653.15 K
Tiempo de reacción	1 - 4 horas

IV. Conclusiones

Se requiere implementar la fase experimental del HDP, que incluya el muestreo, hidroprocesamiento y caracterizaciones que permitan obtener resultados concluyentes de la valorización la fase libre recuperada de la remediación de un área contaminada en una refinería, con el uso de un catalizador selectivo y parámetros típicos de operación. Lo anterior permitirá evaluar la viabilidad de la utilización de la misma infraestructura de la refinería para valorizar a gran escala los residuales, considerando que el volumen estimado de HCs que se puede recuperar y procesar son altos, y finalmente comercializar y consumir como combustibles los productos generados, además de fortalecer la economía circular en la refinación de HCs.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo de la Secretaría de Investigación y Posgrado del IPN por el apoyo brindado a través del proyecto SIP-20195583 así como también el apoyo del CONACyT a través del proyecto No. 274276, SIP-2017-RE/065 y SIP-2018-RE/092.

Referencias

[1] Secretaría Nacional de Energía. (2018). *Balance Nacional de Energía 2017*. Recuperado de https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/414843/Balance_Nacional_de_Energ_a_2017.pdf

[2] Centro Nacional de Prevención de Desastres. (2014). *Guía básica para la elaboración de atlas estatales y municipales de peligros y riesgos*. Recuperado de http://www.cenapred.gob.mx/es/Publicaciones/archivos/56.pdf

[3] Cavazos-Arroyo, J., Pérez-Armendáriz, B., y Mauricio-Gutiérrez, A. (2017). Afectaciones y consecuencias de los derrames de hidrocarburos en suelos agrícolas de Acatzingo, Puebla, México. *Agricultura Sociedad y Desarrollo*, *11*(4), 539. doi:10.22231/asyd.v11i4.16

[4] Petroléos Mexicanos. (2013). *Proceso de atención a emergencias ambientales por derrame de hidrocarburos*. Recuperado de http://www.iingen.unam.mx/es-mx/BancoDeInformacion/MemoriasdeEventos/SolucionesContaminacionSuelo/DamianGarciaMorales.pdf

[5] Roldán, A., e Iturbe, R. (2002). Saneamiento de suelos contaminados con hidrocarburos mediante biopilas. *Instituto de Ingeniería, UNAM*, p. 15. doi:10.1017/CBO9781107415324.004

[6] Petróleos Mexicanos. (2018). *Remediación de suelos contaminados con hidrocarburos*. Recuperado de http://www.sustentabilidad.uai.edu.ar/pdf/ing/uais-iga-600-001 - remediacion.pdf

[7] Coria, I.D. (2007). Remediación de suelos contaminados con hidrocarburos. *Universidad Abierta Interamericana Sustentabilidad*. Recuperado de http://sustentabilidad.uai.edu.ar/pdf/ing/UAIS-IGA-600-001%20-%20Remediacion.pdf

[8] Sarmiento, L., Eduardo, G., Cabrera, P., y Alejandra, T. (Julio, 2016). Estudio para la implementación in situ y on site del método combinado físico, químico y biológico para la descontaminación de áreas impactadas por derrames de hidrocarburos. *FIGUEMPA Investigación y Desarrollo*. Recuperado de http://revistadigital.uce.edu.ec/index.php/RevFIG/article/view/44/42

[9] Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. (2007). *Tecnologías de Remediación*. SEMARNAT. Recuperado de http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones2/libros/372/tecnolog.html

[10] Sepúlveda, T. V., y Velasco, J. A. (2002). *Tecnologías de remediación para suelos*. Recuperado de

https://www.researchgate.net/publication/31851896_Tecnologias_de_remediacion_para_suelos_contaminados_T_Volke_Sepulveda_JA_Velasco_Trejo

[11] Riesco, R. A., & Vallès, C. (2012). *Ingeniería Técnica Industrial, Especialidad Química Industrial CONTAMINADOS POR HIDROCARBUROS*.

[12] Speight, J. G. (4th Ed.) (1982). *The chemistry and technology of petroleum*. Florida, Nueva York: Editorial Taylor & Francis Group. doi.org:10.1016/0378-3820(82)90026-1

[13] SEMARNAT. (2013). *Remediación y Revitalización de sitios contaminados: Casos exitosos en México*. Recuperado de http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/Libros2011/CD001789.pdf

[14] García Villanueva, L. A., y Fernández-Villagómez, G. (2014). Determinación del perfil de benceno y de hidrocarburos de fracción ligera en el suelo del pasivo ambiental de la ex-refinería "18 de marzo", Ciudad De México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 30(20), pp. 201–211.

[15] Norma Oficial Mexicana. (2012). *Límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y lineamientos para el muestreo en la caracterización y especificaciones para la remediación*. Recuperado de https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/133743/16.-_NORMA_OFICIAL_MEXICANA_NOM-138-SEMARNAT-SSA1-2012.pdf

[16] Riñones-Pascual, F. (2018). *Unidad de hidrotratamiento de la refinería de Repsol de A Coruña* (Tesis de maestría). Universidade da Coruña, España.

[17] Rubio, D. P. (2011). *Caracterización de Hidrocarburos de diferente gravedad API mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR)* (Tesis Ingeniería), Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, México.

[18] Cortés del Pino, A. (2014). *Proceso de refino del petróleo para la obtención de combustibles marinos*. (Trabajo terminal de carrera), Facultad de Nautica de Barcelona UPC, Barcelona, España.

[19] Gómez-Sastré, L.F. (2017). *Catalizadores ultra-dispersos para el hidroprocesamiento del petróleo* (Tesis Maestría). Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, México.

[20] Huitrón-Quintero, B. (2013). Evolución del proceso de hidrodesulfuración por el manejo de tipo de crudo (Tesis Ingeniería). Universidad Autónoma de México, Ciudad de México, México.

[21] Toledo, J. A., Peréz-Luna, M., Cortés-Jacome, M.A., Escobar-Aguilar, J., Mosqueira-Mondragón, M. L., Angel-Chavéz, C., López-Salinas, E., Peréz-Moreno, V., Ferrat-Torres, G., Mora-Vallejo, R., y Lozada, M. (2007). *Procedimiento para la preparación de una composición catalítica para el hidroprocesamiento de fracciones de petróleo*, WO 2007/027079 Al.

[22] Barbosa, A. L., Vega, A. F., y Amador, E. de R. (2014). Hydrodesulfurization of Crude Oil : Basis for Improving Fuel. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, *5*(3), 37–60.

[23] Petróleos Mexicanos. *(2018).Recuperación de hidrocarburos de los sistemas efluentes de las refinerías del SNR*. Recuperado de http://www.pemex.com/nuestro-negocio/tri/Documents/bases_recuperacion_hidrocarburos_05032018.pdf

[24] Ortiz-bernad, I., Sanz-García, J., y Dorado Valiño, M. (2007). *Vt6_Tecnicas_Recuperacion_Suelos_Contaminados*. Recuperado de http://www.madrimasd.org/uploads/informacionidi/biblioteca/publicacion/doc/VT/vt6_tecnicas_recuperacion_suelos_contaminados.pdf

[25] Wauquier, J. P. (2004). El refino del petróleo, petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación, España, pp. 31, 2004. Recuperado de https://books.google.com.mx/books?id=dwkgt8u2MmIC&pg=PA61&dq=longitud+de+cadena+de+carbonos+de+fracciones+de+petr%C3%B3leos&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwj4sPTcho3jAhUDa60KHZbiBk8Q6AEILjAB#v=onepage&q=longitud%20de%20cadena%20de%20carbonos%20de%20fracciones%20de%20petr%C3%B3leos&f=false

[26] Llabrés-Campaner, P.J. (2016). *Blog de divulgación científica, con aroma a Química*. Recuperado de https://hueleaquimica.wordpress.com/2016/10/25/que-es-la-gasolina/

[27] Scott-Fogler, H. (2nd. Ed.) (1992). Reacciones múltiples, *Elements of chemical reaction engineering*. (pp. 486-542). Estados Unidos de América: Prentice Hall.

Estudio socioeconómico para la evaluación de biocombustibles sólidos: eficiencia energética y alterna en la comunidad de San Francisco Pichátaro, Michoacán, México

Mario Morales Máximo[a*], Francisco .Javier. Castro Sánchez[a], José Guadalupe Rutiaga Quiñones[a]
Programa en Ciencias y Tecnología de la Madera
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Morelia Michoacán, México
[a*]mmoralesmaximo@gmail.com maderadesarrollo2764@gmail.com rutiaga@umich.mx

***Resumen*— El recurso forestal, tiene un gran impacto en las economías y en el bienestar social, en la medida que se integran procesos que permitan su aprovechamiento. En el estado de Michoacán, México, existen diferentes comunidades rurales que su actividad económica principal está basada; en la producción y transformación de la madera en productos en beneficio de su economía, para tal proceso se genera una gran cantidad de residuo maderable denominado, aserrín y viruta, esta biomasa al no tener ningún uso doméstico o fin comercial, genera una contaminación al medio ambiente. Actualmente se presenta un gran interés por el aprovechamiento y desarrollo tecnológico de las energías renovables, en cuestiones de la energía de la biomasa, México tiene un gran potencial para el desarrollo de biocombustibles sólidos. Por ello, la presente investigación tiene el objetivo de efectuar una evaluación socio-económica, enfocada al aspecto de la producción y evaluación de biocombustibles sólidos como energía alterna para la comunidad de San Francisco Pichátaro, en el estado de Michoacán. Para tal investigación, se ha efectuado un proceso metodológico o instrumento de evaluación para determinar la cantidad de residuo maderable y viabilidad económica para producir biocombustibles sólidos, derivados de la biomasa maderable de la misma comunidad. Como resultado se identifica que existe un potencial de residuo maderable para la producción de biocombustibles sólidos, al producir los biocombustibles, estos resultaron ser eficientes en procesos de cocinado controlado, al realizar un comparativo con un material combustible convencional, permitió identificar la eficiencia generada por la combustión en su proceso de descomposición, el rendimiento de energía térmica desprendida y la durabilidad del biocombustible, en lo que se refiere al impacto ambiental los biocombustibles tuvieron una menor emisión de gases contaminantes al medio ambiente, en comparación a la leña convencional que estas comunidades utilizan para sus actividades convencionales.**

***Keywords*—Residuo maderable, Briquetas, Biomasa, Combustión, Biocombustibles Sólidos.**

INTRODUCCIÓN

Durante la mayor parte de la historia, la humanidad ha buscado satisfacer sus necesidades de energía a través de recursos renovables, como el viento, el sol, etc. La madera, considerado como fuente de energía renovable bajo el nombre de biomasa, tradicionalmente es el combustible que los seres humanos han utilizado a lo largo de la historia.

En este tiempo de cambios sociales, políticos, económicos y principalmente ambientales, se presenta un gran interés por el uso de energías renovables que contribuyen a mitigar los gases de efecto invernadero e impulsan el desarrollo tecnológico; lo que conlleva al estudio de la bioenergía, se estima que más de 2 millones de personas utilizan derivados de la biomasa para satisfacer diferentes necesidades de energía, principalmente para cocinar y calentarse, esto principalmente en países en vías de desarrollo, ya que esta fuente de energía es asequible para toda su población y cumple con su propósito sin alterar gravemente su ecosistema [1]. En México, actualmente, la biomasa no se aprovecha eficientemente a causa de la falta de mercados [2]. y por la tendencia a consumir combustibles más baratos, usualmente los derivados de fósiles [3]. Sin embargo, un estudio reciente elaborado por la Agencia Internacional de Energía Renovable [4], estima la demanda de bioenergía en México para el año 2030 en 810 PJ, donde la distribución sería: 32% en el sector transporte, 28% en el comercial, 25% en la industria y 15% en la generación de electricidad.

Estas necesidades energéticas podrían ser cubiertas con biocombustibles sólidos (leña, astillas, pellets de residuos agrícolas y forestales), biocombustibles líquidos (etanol de caña de azúcar y sorgo dulce y biodiésel de palma aceitera y Jatropha) y biocombustibles gaseosos (a partir de residuos urbanos y el estiércol de ganado) [1]. En México, la participación de la biomasa en la oferta de energía primaria del año 2013 fue de 4.22% [5]. La mayor parte de esta biomasa (2.83%) correspondió a la leña usada en fogones tradicionales para cocción de alimentos, como fuente de calor en pequeñas industrias (ladrilleras, mezcaleras, talleres alfareros) y como materia prima en la producción de carbón vegetal. La Meseta Purépecha del estado de Michoacán, es una zona con un alto índice de aprovechamiento forestal y maderable sobre todo en especie del genero *Pinus spp* para diferentes actividades de la vida cotidiana de la población [6]. La Comunidad de San Francisco Pichátaro del estado de Michoacán para el año 2010 según el Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática [7], cuenta con una población total de 4,952 Habitantes de dicha población sólo el 23% consume gas LP, el 15% utiliza leña y gas LP y el resto utiliza leña para la cocción de sus alimentos principalmente, generando emisiones que afectan la vista, la piel y las vías respiratorias, especialmente en niños y amas de casa de estos hogares, así como deterioro de los

recursos naturales existentes. A un cuando no existe un informe de evaluación que permita conocer la situación actual del uso de la leña en esta población, es importante determinar, si existe un agotamiento de los recursos naturales, especialmente de la madera que la población dispone cada vez menos.

Es por ello que con el desarrollo de esta investigación se realizará un aporte significativo a esta Comunidad, con el aprovechamiento de los residuos de aserrín procedentes de los sectores manufactureros de muebles, los cuales pueden ser transformados en un biocombustible sólido amigable con el medio ambiente.

FUNDAMENTACIÓN

Actualmente la matriz energética global depende de los combustibles fósiles, existen acciones y compromisos de diversos países para promover la transición energética hacia las fuentes renovables. México tiene el compromiso de reducir sus emisiones de efecto invernadero en 50% para el 2050, y el uso de la biomasa se vuelve una opción atractiva para complementar la matriz energética nacional.

Los principales combustibles para la energía primaria en 2014 fueron, petróleo con un 45%, seguido de gas natural con el 40% y carbón con el 8%. Respecto a la energía eléctrica en México, como se muestra en la gráfica 2.2 el 57% de la energía es generada por Gas natural, el 12.9% se genera por hidroeléctrica y el 11.1% se genera por el carbón. Las energías renovables generan sólo el 3% de la electricidad [8]. Por consiguiente, el uso de electricidad proveniente de fuentes renovables en México es muy bajo y hay un aumento en la demanda de energía del 3.4% anual. El Gobierno mexicano tiene el objetivo de generar 35% de la electricidad a partir de fuentes renovables para 2025 para lograr este objetivo el gobierno tiene que invertir en Investigación y desarrollo, así como en la búsqueda de mecanismos y la fomentación del despliegue de las energías renovables, ya que el despliegue de

La tecnología se basa en la inversión acumulada en Investigación y Desarrollo. En este sentido para generar el 35% de electricidad de fuentes renovables para 2025. El gobierno También debería de tomar acciones como dirigirse a un uso más moderado de la energía para lograr Sostenibilidad [9].

Inicialmente se busca identificar necesidades como una estrategia de análisis del problema que se pretende atender, por lo que se ha elegido a la comunidad indígena de San Francisco Pichátaro para ser la comunidad objetivo de esta investigación. Se han seleccionado de forma aleatoria a 20 artesanos de la comunidad que fabrican muebles de madera y que representan el 30% del total de artesanos que cuentan con un taller de producción familiar. Esta muestra de artesanos ha sido caracterizada en términos de su consumo maderable a través de un instrumento de evaluación. La producción artesanal de la comunidad se ha reducido en un 50 % lo cual afecta la estabilidad económica de la región, hace apenas algunos años existían alrededor de 312 talleres, pero hasta ahora sólo permanecen abiertos poco menos de la mitad, por la baja venta y el excesivo precio de la madera.

La madera de pino es la materia prima utilizada para elaborar los muebles rústicos, se abastecen de los bosques de la zona, los cuales se han visto amenazados por la tala inmoderada de personas ajenas a la comunidad acusando a los mismos artesanos. Esta problemática provocó una escasez en la madera, generando así una inflación del 25%, lo que ha provocado grandes pérdidas económicas. A pesar de todo, la comunidad sigue siendo altamente productora de muebles, por lo cual se realizó un diagnóstico de consumo maderable y de residuos maderables con la finalidad de identificar necesidades, características de la madera, consumo o venta del residuo. Para obtener el tamaño de la muestra, se han seleccionado de forma aleatoria 20 talleres fabricantes, lo cual representa el 30% del total de artesanos que cuentan con un taller de producción familiar. Para ilustrar esto, en el siguiente apartado se explicará el procedimiento que se realizó con cada artesano de la comunidad objetivo.

OBJETIVO

Realizar un estudio Soci-Económico y además ambiental, para el aprovechamiento del aserrín y viruta de pino *(Pinus spp)* de la Comunidad de Pichátaro con la finalidad de evaluar la producción de biocombustibles sólidos como puede ser la eficiencia energética y alterna en la misma comunidad.

METODOLOGÍA

La metodología propuesta para esta investigación se puede observar en la fig. 1.

Fig. 1. Metodología propuesta para la investigación

La metodología contempla lo siguiente:

a) Esto con la finalidad obtener la muestra representativa de las personas encuestadas para la investigación.

b) Obtener datos sobre el costo-beneficio de la producción de los biocombustibles sólidos producidos en la misma comunidad.

c) Consiste en evaluar los biocombustibles sólidos (briquetas) producidas en dispositivos de uso final, que puedan aprovechar el rendimiento térmico y los posibles gases contaminantes que estas emiten hacia el medio ambiente.

RESULTADOS

De acuerdo a la metodología el primer paso fue realizar un diagnóstico, en el cual se determinó que el combustible más utilizado por vivienda en la población son los resultados que se muestran en la Fig. 2.

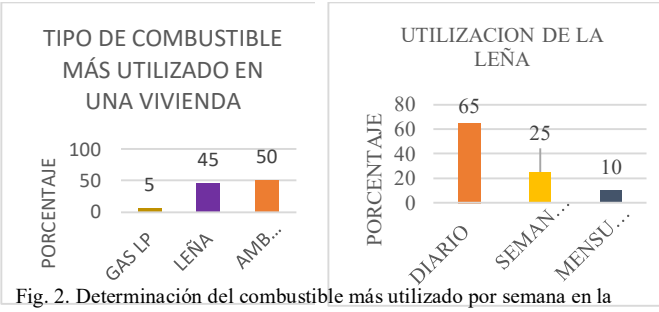


Fig. 2. Determinación del combustible más utilizado por semana en la comunidad, así como la leña por un periodo de tiempo determinado

La Fig. 2. Muestra que el combustible más utilizado por semana en cada vivienda son la leña y el gas LP con un 50% seguido por la leña con un 45% cada semana y solo el 5% de los encuestados utilizan solo gas LP para sus diferentes actividades.

Los datos de la Fig. 2 demuestran que la utilización de un determinado combustible en la comunidad es diario con un 65% es decir que los habitantes por cada vivienda utilizan diariamente la leña para realizar sus diferentes actividades, solo el 25% utiliza la leña cada semana para alguna actividad y solo el 10% utiliza la leña cada mes.

Siguiendo este proceso se determinó que el combustible derivado de la madera más utilizado en cada vivienda como se muestra en la Fig. 3.

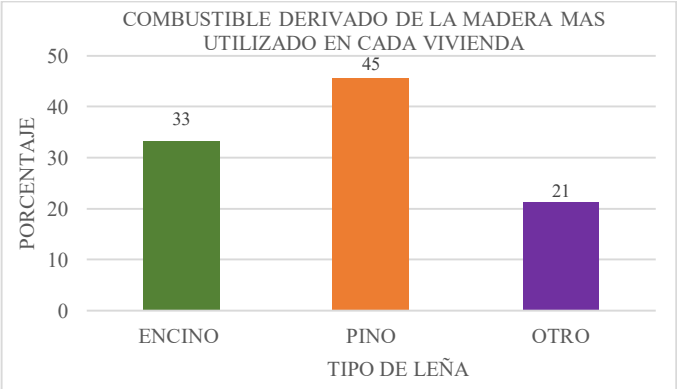


Fig. 3. Combustible derivado de la madera más utilizado por vivienda en la comunidad

La Fig. 3 muestra que la leña de pino es la más utilizada por la población en cada vivienda con un 45.45%, seguido por la leña de encino con un 33.33% de utilización, y por último otros con un 21.21% que son combustibles derivados de la madera como (astillas, corteza, ramas pedazos que sobran de la fabricación de muebles etc).

Siguiendo con este proceso en promedio los habitantes de la población por cada vivienda utilizan alrededor de una cierta cantidad de leños por semana los cuales se muestran en los datos recaudados en la Fig. 4.

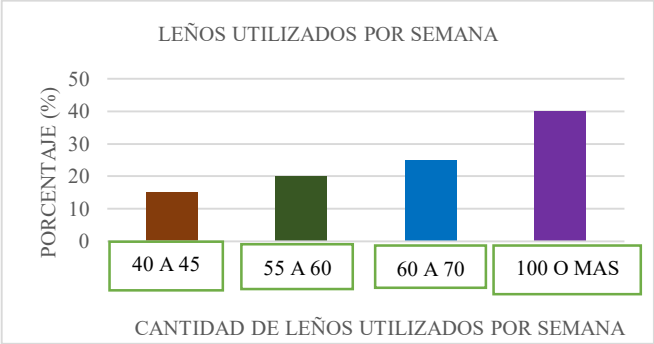


Fig. 4. Cantidad de leños utilizados por semana en cada vivienda de la comunidad

Los resultados anteriores muestran que la cantidad de leños que se utiliza en la comunidad es alrededor de 100 o más leños por semana con un 40% de utilización, seguido por 55 a 60 leños por semana con un 25%, luego utilizan 60 a 70 leños con un 20%, y de 40 a 45 leños utilizados por semana con un 15%. Estos datos son con la leña de pino ya que como se mostró en la Fig. 3 es el tipo de leño más utilizado.

En este mismo diagnóstico es importante conocer la forma de obtención de la leña el cual este diagnóstico arrojó los siguientes datos que se muestran en la Fig. 5.

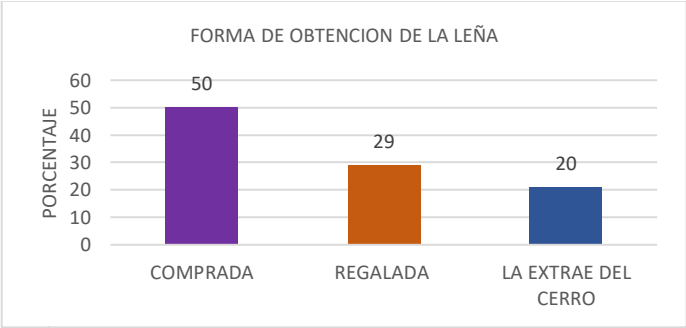


Fig. 5 Forma de obtención de la leña para uso cotidiano en las viviendas de la comunidad

En la Fig. 5 se muestra que la mayoría de la población obtiene la leña comprándola con un 50%, la segunda fuente donde la obtienen es cuando se la regalan con un 29 % y el resto de la población la extrae de los cerros, para evitar pagar por el servicio con un 20 %.

En este mismo diagnóstico, se preguntó que, si existiera otro combustible derivado de la madera, lo utilizarían como combustible alterno para sus diferentes actividades o seguirían utilizando su combustible tradicional los resultados arrojados se muestran en la Fig. 6.

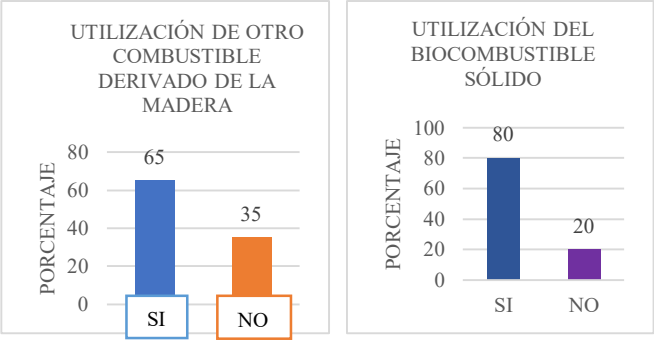


Fig. 6. Utilización de otro combustible derivado de la leña

Los datos anteriores muestran que las personas de la comunidad están dispuestos a utilizar otro combustible derivado de la madera siempre y cuando sean con mejores condiciones de combustión que la leña convencional el 65% de estos encuestados están dispuestos a utilizar otro combustible el 35% no utilizaría este combustible. De acuerdo a la pregunta planteada en para obtener los datos de la Fig. 6 se preguntó si este combustible que se le está proponiendo a los habitantes de la comunidad, fuera de mayor duración en la combustión, más ecológico y generara menos humo u hollín pagaría un poco más por estos beneficios que se le está proponiendo con este biocombustible, los datos obtenidos de los encuestados fueron los, que se mostraron en la Fig. 6, las personas encuestadas están dispuestas a utilizar el biocombustible solido que se les está proponiendo con un 80% de aprobación solo el 20% rechaza la utilización de un biocombustible, los que están dispuestos a utilizar este biocombustible mencionan que lo utilizarían siempre y cuando mejore las características fisicoquímicas de la leña convencional, además están dispuestos a pagar un 25% más por el precio del biocombustible en comparación del precio de la leña si cumple con las características antes mencionadas.

En la comunidad indígena de San Francisco. Pichátaro, la comercialización de la leña es de uso diario, la mayoría de las personas compran la leña a las mismas personas de la comunidad, en la actualidad el consumo de esta biomasa es prioridad en la comunidad, pero la drástica deforestación, ha causado que los habitantes tengan que recorrer más distancia en los montes para la extracción de la leña de una cierta especie y de esta forma su costo se eleva.

En este diagnóstico, las personas entrevistadas mencionan que la leña de encino es la que más utilizan ya que su poder calorífico en comparación al pino es mejor, pero cada vez es más difícil acceder a este tipo de combustible, en cambio la leña de pino es más fácil de obtener ya que la comunidad aprovecha los troncos o puntas que quedan de los árboles donde se obtiene la madera para los muebles, y de ahí obtienen de manera más fácil y rápida este combustible.

La tabla 1 muestra el resultado del diagnóstico realizado en la comunidad donde se muestra la comparación del precio de la leña de dos tipos en este caso pino y encino, siendo el encino el más caro, cada leño su costo es de $2.00 por unidad en comparación de la leña de pino que es de $1.50. Por ultimo de acuerdo a las pruebas experimentales que se realizaron en esta investigación, se determinó que el precio de la briqueta por unidad es accesible en comparación con la leña convencional como se muestra en la siguiente tabla 1

Tabla 1 Precio de la briqueta por unidad en comparación con la leña convencional

Precio de cada combustible maderero (precio unitario)	
Unidad de Combustible	Precio/Unidad
Briqueta a base de viruta	$ 1.31
Briqueta a base de aserrín	$ 1.43
Briqueta a base de aserrín y viruta	$ 1.37
Leña de pino	$ 1.50
Leña de encino	$ 2.00

De acuerdo a la Fig. 7 el precio entre cada uno de ellos es variable como se muestra en la gráfica.

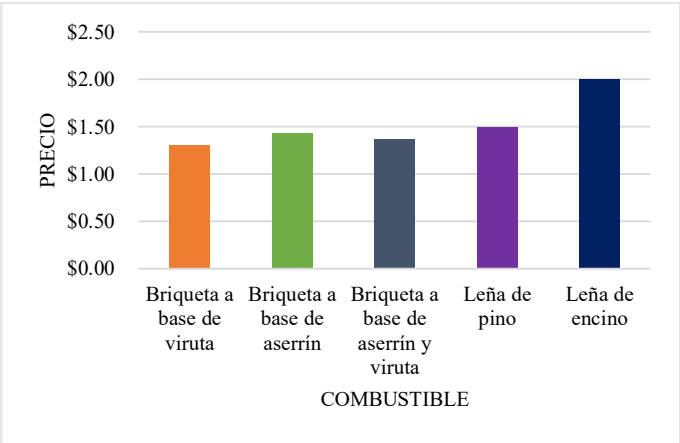


Fig. 7 Comparación de precios de diferentes combustibles

Por lo tanto, la desviación estándar entre los combustibles es de 0.27, lo cual podemos decir que el precio entre cada combustible varía muy poco.

Medición de gases de efecto invernadero obtenidos de las briquetas. Para obtener resultados comparativos lo más precisos posibles, se han llevado a cabo cinco pruebas WBT con leña tradicional en un fogón de tres piedras y otras cinco pruebas con briquetas en un dispositivo denominado gasificador Azimba. Para ello se utilizó 5 litros de agua en cada prueba, registrando previamente la temperatura inicial de ésta. También se han tenido en cuenta otros parámetros tales como la temperatura del ambiente, humedad relativa, y el peso del combustible. La tabla 2 muestra los resultados del desempeño energético de ambos combustibles (briqueta y encino).

Tabla 2 Desempeño energético de las briquetas y la leña en una prueba de ebullición de agua

DATOS GENERALES								
Combustible	Prueba		Dispositivo		n			
Briquetas a)	WBT (Inicio Caliente)		Gasificador Atzimba		5			
leña b) *	WBT (Inicio Caliente)		Fogón en 3 piedras (F3P)		5			
DESEMPEÑO ENERGÉTICO								
Tiempo total (min)	Tasa de quemado (g/min)				Potencia (kW)		Eficiencia Térmica (%)	
	Promedio	SD	Promedio	SD	Promedio	SD	Promedio	SD
a)	21	6	20	4	6.3	1.1	24%	2%
b)	24	5	27	7	7.9	2.0	17%	1%

*Datos obtenidos del Laboratorio de Innovación y Evaluación de Estufas de Biomasa (LINEB).

Las pruebas de ebullición de agua corresponden sólo al inicio caliente en alta potencia con n=5. Como puede apreciarse en tabla 2, la tasa de quemado es mayor para la leña de encino blanco, (Quercus bicolor) lo que representa la cantidad de masa por unidad de tiempo de combustión, esto es, se combustiona más rápidamente el encino que las briquetas propuestas; lo cual se manifiesta en una mejor eficiencia térmica con un 24%, en comparación para el caso del fogón de tres piedras que utiliza la leña con un 17% de eficiencia térmica. Datos reportados por Ruíz-García, [10] menciona que, al analizar el combustible de encino, en una estufa Patsari determino una eficiencia térmica en promedio de 30%. Por otro lado, Medina et al., [11] reporta que la eficiencia térmica del 15% ± 2 para el mismo dispositivo una estufa Patsari, por lo tanto, la eficiencia térmica de las briquetas es casi similar a la reportada por Ruiz-García [10] y estadísticamente diferente a la reportada por Medina et al., [11]. Como dispositivos de uso final el uso del gasificador con briquetas como combustible genera diversos beneficios para el usuario; pues, el desempeño energético asociado al consumo de combustible se traduce en impactos económicos y socioambientales.

Para la evaluación termográfica de las briquetas realizadas. En este análisis se determinó la combustión de las briquetas en comparación de la leña convencional, cabe mencionar que en la comunidad existen dos tipos de combustibles derivados del bosque para diferentes actividades estos combustibles son: la leña de pino y la leña de encino

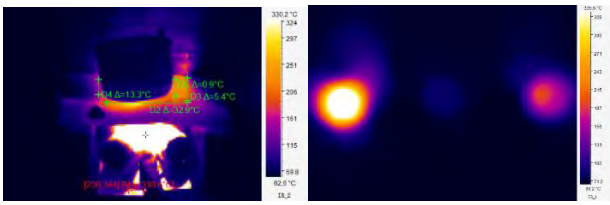


Fig. 8 Muestra el análisis térmico de la combustión de las briquetas alcanzó una máxima temperatura de 330.2 °C en 20 minutos.

El análisis térmico es una técnica muy empleada para la descomposición en estado sólido, pero también ha tenido su aplicación en estudio de combustibles líquidos como reporta la aplicación de termografía en aceites de girasol, palma, algodón y maíz. Los perfiles termogravimétricos presentaron en todos los casos solo una etapa de pérdida de masa. En el caso del diésel entre 50 y 310 °C la cual fue atribuida a la descomposición y volatilización de las sustancias que lo componen para el caso de esta investigación los combustibles sólidos de acuerdo a la termografía la pérdida de masa empieza con temperaturas que oscilan entre 49.1 °C hasta 338.2 °C.

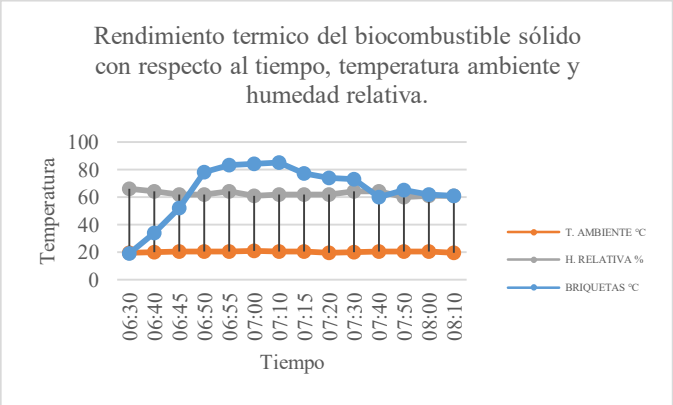


Fig. 10 Rendimiento térmico del biocombustible sólido con respecto al tiempo

La Fig. 10 muestra los valores obtenidos durante la medición del rendimiento térmico de la combustión del biocombustible sólido con respecto al tiempo, para el cual se evaluó durante 1 hora y 40 minutos, para tener un parámetro de cocción se utilizó 1 litro de agua, el cual la temperatura inicial del agua fue de 17 °C, a partir de ahí se empezó con la medición del biocombustible, los primeros 10 minutos su encendido es más lento obteniendo una temperatura de 36 °C, a los 25 minutos de combustión el biocombustible obtuvo una temperatura de 53 °C, Conforme fue avanzando el tiempo la cámara de combustión donde estaban colocado el biocombustible mejoró el rendimiento, elevando más rápido la temperatura del agua obteniendo una temperatura de 89 °C en un tiempo de 40 minutos, por lo cual se concluye que el biocombustible sólido tiene un excelente rendimiento térmico y puede elevar la temperatura del agua en menor tiempo en comparación de un combustible convencional como lo es la leña.

Por último, se realizó una prueba de cocción de tortillas en un dispositivo de uso final (patsari) final. En esta etapa se muestran los resultados de las pruebas de cocción de tortillas en un dispositivo de uso final, el objetivo era determinar cuántos kilogramos de briquetas se necesitarían para cocinar 3 kg de masa de maíz y así obtener una cierta cantidad de tortillas y el tiempo estimado de la cocción de esta masa. En la tabla 3 se muestran todos los parámetros involucrados para la realización de la prueba de cocción.

Tabla 3 prueba cocción de tortillas

Prueba de cocción de tortillas de masa. Prueba número 2. (INICIO CALIENTE)										
Dimensiones de la briqueta	7.2 x 9.5 cm	Hora de inicio de la prueba			Domingo 4/10/18		03:30 p. m.	Temperatura ambiente		12 °C
Humedad de la briqueta (promedio)	12.57%	Hora final de la prueba			Domingo 4/10/18		04:25 p. m.	Lugar San Fco. Pichátaro		
Número de briquetas	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
% de Humedad	13	12.4	12.5	12.1	12.7	12.6	12.3	13.1	12.4	12.6
Peso de la briqueta	Inicial	2,290 g								
	Final	568 g								
Peso inicial de la masa		2,986 g								
Peso del iniciador		100 g								

La tabla 3 y la Fig. 11 muestra la cocción de las tortillas en un estado de inicio en fase caliente, esto es cuando el dispositivo estuvo trabajando previamente, y la temperatura almacenada hace posible la combustión más rápida de las briquetas que fue el caso para esta segunda prueba.

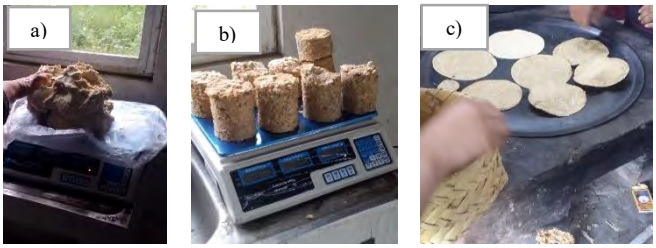


Fig. 11 a) Determinación del peso de la masa de maíz, b) Combustible utilizado para cocción, c) Tortillas calentándose

La Fig. 10 muestra el resultado de la coccion de las tortillas de maiz el cual, para esta prueba se utilizó 3,197 g de masa de maíz con 1,697 g de briquetas y el tiempo de cocción de las tortillas fue en 58 minutos, datos muy similares a los reportados por por Medina et al., (2017) sobre las pruebas de cocción de tortillas en una estufa Patsari, para la cantidad de 3 Kg de masa, el tiempo estimado de la cocción de las tortillas fue de 51 minutos ± 6 minutos con leña convencional.

CONCLUSIONES

Se ha identificado que la producción de residuos maderables en comunidades con vocación maderable es elevado y representa un desecho sin valor agregado. Tal es el caso de la comunidad de Pichátaro, que tiene una producción anual de aserrín de aproximadamente 3,500 Tn y de viruta de aproximadamente 5,400 Tn. Por lo que el potencial de aprovechamiento y de generación de valor agregado y energético para estos desechos es alto.

En lo que se refiere a la transferencia de la tecnología, en términos económicos resulta positiva y rentable, ya que el costo de producción por briqueta es en promedio de $1.37 a $1.43 mientras que el precio de la leña convencional para el caso de la leña de pino es de $1.50 por unidad, mientras que la leña de encino es de $2.00 por unidad. Por lo tanto, la desviación estándar entre los combustibles es de 0.27, lo cual podemos decir que el precio entre cada combustible varia muy poco. La generación de bioenergía es un proceso en el que intervienen tres aspectos fundamentales lo social, lo económico y lo ambiental, para poder planificarse de forma multidisciplinaria su producción, uso y explotación. Es importante vincular las normas de sostenibilidad a las políticas de biocombustibles. Para fines de esta investigación el diagnóstico realizado, muestra un gran interés por parte de la población de Pichátaro, sobre el aprovechamiento de este residuo en algo productivo como lo son las briquetas, como una forma alterna de cocción y calentamiento a la forma convencional.

REFERENCIAS

[1]García, Carlos A; Masera, Omar. (2016). Estado del arte de la bioenergía en México. Red Temática de Bioenergía (RTB) del CONACYT.

[2]García, Carlos A; Riegelhaupt, Enrique; Ghilardi, Adrián; Skutsch, Margaret; Islas, Jorge; Manzini, Fabio; Masera, Omar. (2015). Sustainable bioenergy options for Mexico: GHG mitigation and costs. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 43, 545–552. http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.062.

[3]Rios, M & Kaltschmitt,M; (2013). Bionergy potential in Mexico-status and perspectives on a high spatial distribution. Biomass Conversion and Biorefinery, 3 (3), pp. 239-254.

[4]IRENA, (2014). Global Bioenergy. Supply and Demand Projections. A working paper for Remap 2030, Abu Dhabi: International Renewable Energy Agency

{5]Secretaria de Energía SENER. (2017). Prospectiva de Energías Renovables 2017-2031.

[6]Francisco-Arriaga, Fidel; Guerrero, García-Rojas, Hilda, R., Kido-Cruz, Antonio; & Cortés-Zavala, María Teresa. (2011). Ingreso generado por la recolección de recursos forestales en Pichátaro, Michoacán, México. Agricultura, sociedad y desarrollo, 8(1), 107-117. Recuperado en 05 de junio de 2017, de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1870-54722011000100006&lng=es&tlng=es.

[7]INEGI (Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática). 2010. Censo de Población y Vivienda.

[8]Alemán-Nava, Gibrán S; Casiano-Flores, Victor H; Cárdenas-Chávez, Diana; Díaz-Chávez, Rocío; Scarlat, Nicolae; Mahlknecht Jürgen; Dallemand, Jean-Francois; Parra, Roberto. (2014). Renewable energy research progress in Mexico: Areview. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 32, 140–153. http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.004.

[9]Pérez-Denicia, Eduardo; Fernández-Luqueño, Fabián; Vilariño-Ayala, Darnes; Montaño-Zetina, Luis Manuel; Maldonado-López, Luis Alfonso. (2017). Renewable energy sources for electricity generation in Mexico: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 78, 597–613. http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.009.

[10]Ruíz-García, V.M. (2018). Evaluación comparativa del desempeño energético, emisiones intramuros y a la atmosfera de diferentes modelos de estufas eficientes de leña. Tesis profesional de doctorado de en Ingeniería, Energía y Medioambiente. Universidad Nacional Autónoma de México.

[11]Medina, P; Verrueta, V; Martínez, M; Ruíz, V; Ruíz-Mercado, I; Masera, O. (2017). Closing the gap between lab and field cookstove tests: Benefits of multi-pot and sequencing cooking tasks through controlled burning cycles. Energy for Sustainable Development 41, 106–111. http://dx.doi.org/10.1016/j.esd.2017.08.009.

Membranas de intercambio catiónico sintetizadas por electrohilado para la generación de energía azul

M. Mosqueda Quintero, D.M. Reyes Valadez
División de Ciencias Naturales y Exactas
Universidad de Guanajuato
Guanajuato, Gto., México
marcelamosquin@gmail.com

L. Villafaña López, J.S. Jaime Ferrer, V.A. Suárez-Toriello*
Laboratorio de Procesos Industriales
CIATEC AC
León, Gto., México
*lvillafana@ciatec.mx

***Resumen*— Los problemas ambientales actuales y la creciente demanda de energía eléctrica han generado un mayor interés en las energías renovables. En este caso, la energía azul es producida a través de la electrodiálisis inversa y es considerada una alternativa limpia e inagotable. Las membranas de intercambio iónico son una parte esencial en la generación de energía azul y generalmente son preparadas por evaporación de solvente. No obstante, la técnica de electrohilado podría lograr mejores resultados con respecto al transporte de iones y estabilidad mecánica. En este trabajo se sintetizaron membranas de intercambio catiónico mediante las técnicas de evaporación de solvente y electrohilado. Las membranas se caracterizaron por diversas técnicas analíticas y espectroscópicas, tales como espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, ángulo de contacto, espesor de la membrana, grado de hinchamiento, capacidad de intercambio iónico y densidad de cargas fijas. Las membranas sintetizadas por electrohilado sin aditivo presentaron las mejores características estructurales dentro de la serie estudiada, alcanzando los valores más bajos de hinchamiento y espesor, en conjunto con la mayor capacidad de intercambio iónico y densidad de cargas fijas.**

Keywords—membranas; intercambio catiónico; energía azul; electrohilado; evaporación de solvente.

I. INTRODUCCIÓN

El incremento en la demanda global de energía eléctrica, aunado a las políticas de cuidado del medio ambiente, impulsa la creación y desarrollo de nuevas técnicas de generación de energía limpia e inagotable. En este sentido, la energía azul o energía por gradiente de salinidad destaca como una opción prometedora, ya que genera únicamente energía eléctrica y agua salobre como productos, sin emisiones de CO_2 [1,2]. Esta técnica de generación de energía aprovecha los cambios de entropía generados en los estuarios naturales para generar electricidad a través de la electrodiálisis inversa [1]. El proceso de electrodiálisis inversa consiste en un arreglo de membranas de intercambio catiónico y aniónico (en inglés, catión and anion exchange membranes; CEM y AEM, respectivamente). Tal y como se ejemplifica en la Fig. 1, la configuración de membranas CEM y AEM, así como el suministro de agua, rio y mar, se encuentra de manera alternada, con un electrodo y un compartimiento con solución electrolítica en cada extremo. Los cationes del agua de mar se transportan por las CEM hasta el compartimiento del agua de río y crean un potencial positivo en el extremo del arreglo (cátodo). Los aniones del agua de mar se mueven a través de las membranas de intercambio aniónico hasta el compartimiento de agua de río ocasionando un potencial negativo en el otro extremo (ánodo). La diferencia de potencial positivo y negativo es debida a la corriente de iones, que al entrar en contacto con la solución electrolítica produce reacciones redox y se convierte en corriente eléctrica [3].

A pesar de que esta técnica presenta ventajas ecologías y económicas, una de las principales limitantes recae en la baja eficiencia y altos costos de las membranas de intercambio iónico [4]. Por consecuencia, aún es necesaria mayor investigación y desarrollo tecnológico que permitan alcanzar una adecuada eficiencia con respecto al transporte de iones y resistencia mecánica en las membranas. Este tipo de membranas son sintetizadas comúnmente por métodos de evaporación de solvente y casting. Sin embargo, la técnica de electrohilado podría lograr mejores características

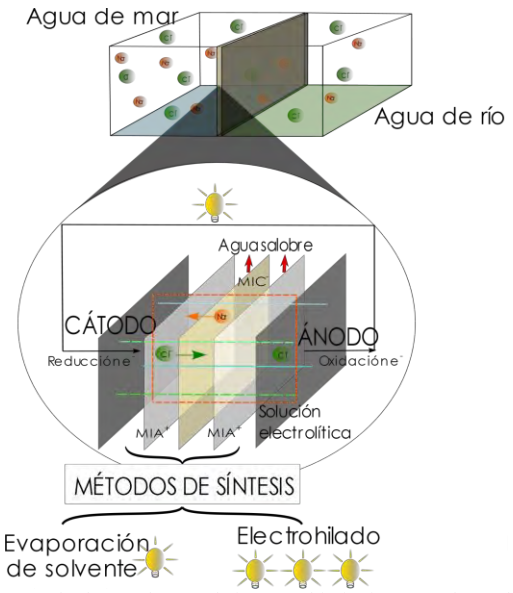


Fig. 1 Arreglo de membranas de intercambio iónico para electrodiálisis inversa durante la generación de energía azul.

estructurales y superficiales, pudiéndose optimizar mediante la modulación de parámetros como la concentración de reactivos, viscosidad, conductividad y tensión superficial de la mezcla polimérica. En términos de lo anterior, el uso de aditivos surfactantes, como el dodecilsulfato de sodio (SDS), ayuda a modificar la tensión superficial de la solución polimérica y facilitar la formación de microfibras homogéneas [5,6]. En tanto, otros parámetros como la modulación del voltaje aplicado, el flujo de la solución y la distancia entre punta-colector son importantes para el control del diámetro y acomodo de las nanofibras, factores que influyen en el espesor y porosidad de la membrana, y a su vez en la movilidad de iones [7]. La modulación de las propiedades fisicoquímicas de las membranas a través del control de los parámetros de síntesis contribuirá a alcanzar un mejor entendimiento de la naturaleza de los fenómenos, permitirá mejorar rendimientos en la generación de energía eléctrica e incrementar la rentabilidad de la tecnología. Por tanto, en este trabajo se tiene como objetivo estudiar la influencia de los parámetros de síntesis de membranas de intercambio catiónico producidas por electrohilado sobre sus propiedades estructurales y superficiales, así como en su capacidad de movilidad de iones.

II. Materiales y Métodos

A. *Síntesis de la membrana de intercambio catiónico*

Se prepararon dos series de membranas de intercambio catiónico (CEM). La primera se sintetizó por el método de evaporación de solvente, tal y como se reporta en [8]. La segunda serie fue sintetizada por la técnica de electrohilado, utilizando la misma base polimérica de partida, con la diferencia que, se agregó dodecilsulfato de sodio (SDS, 99%, Mw 288.38 g/mol) como aditivo surfactante. La solución polimérica de partida consiste en una mezcla homogénea de policloruro de vinilo (PVC, Mw~ 43000) y tetrahidrofurano (THF, anhidro ≥99.9%, δ: 0.89 g/mL), a la cual se le se agregó 1.0 g de resina de intercambio catiónico triturada (Amberlyst® 15-H). La mezcla se secó a 100°C durante 1 h, se trituró y tamizó para obtener partículas entre 38-44 µm. La mezcla sin SDS se dejó en agitación mecánica durante 48 h, mientras que las mezclas con SDS (PVC:SDS(m:m)= 1.5:0, 1.5:0.2, 1.5:0.4 y 1.0:0.4) se agitaron durante 12 h. Las mezclas con SDS fueron también sometidas a un tratamiento ultrasónico por 30 min. Alícuotas de las mezclas resultantes (5 mL para la mezcla sin SDS y 10 mL para las mezclas con SDS) se colocaron dentro de una jeringa instalada en el equipo de electrohilado NanoSpinner-1 (Inovenso). El flujo de la solución polimérica se proyectó en un colector de aluminio, a una distancia punta-colector de 15 cm, a un flujo de 2.0 mL/h y 17.5 kV. Finalmente, el colector fue sumergido en agua destilada para despegar la membrana del colector.

B. *Caracterización de la membrana*

1) *Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)*

Se utilizó el espectrómetro FT-IR Nicolet™ iS™ 10 de Thermo Fisher Scientific y el programa OMNIC que permite obtener las señales emitidas por los compuestos presentes en la membrana y optimizar los espectros corrigiendo interferencias en las frecuencias mostradas. Se obtuvieron espectros FTIR en distintas zonas de las membranas para verificar su homogeneidad y el entrecruzamiento.

2) *Ángulo de contacto (θw) y espesor de las membranas*

Para medir la humectabilidad de las membranas se utilizó el equipo OCA 15 EC con el programa SCA 20. En este caso se realizaron 10 medidas en distintas secciones de la membrana, colocando una gota de agua desionizada de aproximadamente 3 µm sobre su superficie. El sistema detecta la gota en la membrana y permite medir directamente el ángulo formado entre la interface solido-líquido-gas. El espesor de las membranas se midió directamente de las imágenes digitales. Se realizaron 20 medidas en distintas zonas de la membrana para verificar su homogeneidad.

3) *Grado de hinchamiento (Swelling degree, SD)*

Esta prueba se realizó por triplicado sometiendo trozos de membrana a un tratamiento de secado a 35°C, el cual se realizó en un horno de convección mecánica (Thermo Fisher Scientific) durante 12 h, seguido de 24 h en el desecador, para finalmente pesarse en una balanza analítica Sartorius™ Cubis™ (Series MSA124S). Las membranas secas fueron sumergidas en agua desionizada durante 12 h, transcurrido este periodo se retiró el exceso de agua con papel absorbente y se pesaron en la misma balanza analítica. La capacidad de absorción de agua se determinó mediante la Ecuación 1 [9]

$$SD=(m_h-m_s)/(m_s), \quad (1)$$

donde m_h es el peso de la membrana húmeda y m_s es el peso de la membrana seca (g).

4) *Capacidad de Intercambio Iónico (Ion Exchange Capacity, IEC)*

Esta prueba se realizó por triplicado sometiendo varias membranas a un tratamiento de secado a 35°C en un horno de convección mecánica (Thermo Fisher Scientific) durante 12 h, seguido de otras 24 h en el desecador. Posteriormente, las membranas se pesaron en una balanza analítica Sartorius™ Cubis™ (Series MSA124S) y se cortaron en trozos pequeños (1x1 mm aproximadamente). La muestra fue colocada en solución de HCl con pH 3 durante 12 h para alcanzar un equilibrio. En seguida, la mezcla se tituló con NaOH 1 M valorado en un equipo automático 916 Ti-Touch (Metrohm) equipado con un electrodo de pH (Metrohm 6.0280.300), especializado para titulaciones acuosas ácido-base. La IEC se calculó con la Ecuación (2) [10]

$$IEC(meq/g)=(V)(M)/m_s, \quad (2)$$

donde V representa el volumen de titulante consumido (mL), M es la concentración del titulante (meq/mL) y m_s es el peso de la membrana seca (g).

5) *Densidad de cargas fijas (Fixed-charge density, CD_{fix})*

Esta caracterización representa los miliequivalentes (meq) de grupos fijos (grupos cargados, responsables de la transferencia de iones) por volumen de agua en la membrana, y se puede calcular a partir del SD y IEC, tal y como se muestra en la Ecuación (3) [9]:

$$CD_{fix}=IEC/SD \quad (3)$$

III. Resultados y Discusiones

En la Fig. 1 y 2 se muestran las membranas sintetizadas con y sin SDS. La membrana sintetizada sin SDS, preparada con 5 mL de mezcla, presentó un espesor de 214 ± 12 µm, mientras

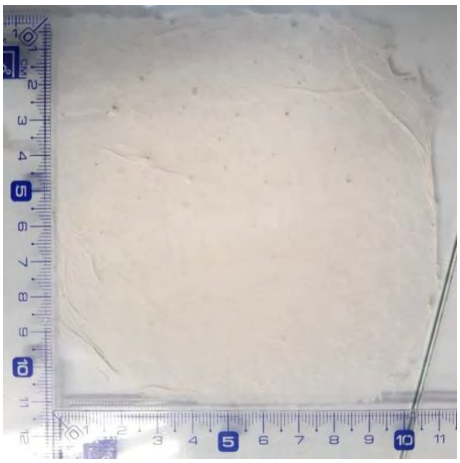


Fig. 2. Membrana de intercambio catiónico con aditivo SDS. Relación PVC:SDS=1.5:0.4 (m/m)

Fig. 3. Membrana de intercambio catiónico sin aditivo SDS

que las membranas con SDS, preparadas con 10 mL de mezcla, su espesor promedio fue de 339 ± 27 µm. Todas las membranas se sumergieron por 12 h en una solución acuosa con distintos valores de pH que van de 1 hasta 14. Durante el procedimiento anterior no se observaron cambios en la morfología de las membranas, sugiriendo un entrecruzamiento estable entre el polímero base y la resina.

Los espectros FTIR de los compuestos precursores utilizados para la síntesis de las membranas se muestran en la Fig. 4. mientras que el comparativo entre los espectros de las membranas se presentan en la Fig. 5. Los espectros obtenidos para los precursores (Fig. 4) confirman el uso de la resina Amberlyst 15-H y PVC de alta pureza. En particular, ambos espectros muestran bandas características del estrechamiento C–H asimétrico de unidades $–CH_2–$ (~2930 y 1430 cm^{-1}) en la resina. En tanto, el espectro de la resina se presentan bandas anchas centrada entre 1400-1650 y 680-900 cm^{-1} originadas por vibraciones estructurales de los anillos bencénicos y de movimientos de flexión de grupos C–H fuera del plano del anillo aromático, respectivamente. El espectro de la resina presenta bandas de absorción en 1130 y 1050 cm^{-1}, las cuales son asignadas a vibraciones de estrechamiento de grupos $–SO_3^-$. La presencia de agua no coordinada fue confirmada en el espectro de la resina debido a la presencia de bandas anchas situadas entre 3550-3200 cm^{-1} y 1630-1600 cm^{-1}. Estas bandas están relacionadas con el estrechamiento simétrico y asimétrico de grupos O–H y el doblamiento de estructuras H–O–H, respectivamente. Tales bandas estuvieron ausentes en el espectro de PVC, aunado con la ausencia de señales alrededor de 2800 cm^{-1}, es indicativo de la ausencia de humedad e impurezas, consistente con el uso de PVC de alta pureza. El espectro de PVC presenta un conjunto de bandas ubicadas entre 700-600 cm^{-1}, características de la presencia de grupos C–Cl. En tanto, los espectros de las membranas presentan una combinación de las bandas descritas anteriormente, con la diferencia de que se logra identificar la aparición de un nuevo conjunto de bandas en ~1100 cm^{-1}. La presencia de estas señales es característica de la formación de enlaces C–O–C y evidencia del entrecruzamiento de los componentes químicos a través de los grupos C=O. A partir de la comparación de la intensidad relativa de las bandas La comparación entre la intensidad relativas de las bandas relacionadas con los grupos éster C–O–C muestran un mayor nivel de entrelazamiento en la membrana sin aditivo respecto a la que fue sintetizada con SDS.

En la Fig. 6 se presenta una imagen representativa de la para la determinación de ángulo de contacto, mientras que en la Fig. 7 se presenta una correlación entre la influencia de la adición del SDS sobre el SD y θ_w de las membranas sintetizadas. Esta correlación muestra que el incremento en la fracción de SDS está asociado directamente con un aumento significativo del SD en las membranas. Este comportamiento está relacionado al carácter hidrofílico del SDS, el cual ocasiona la disminución del θ_w debido al incremento de la hidrofilicidad superficial de las membranas.

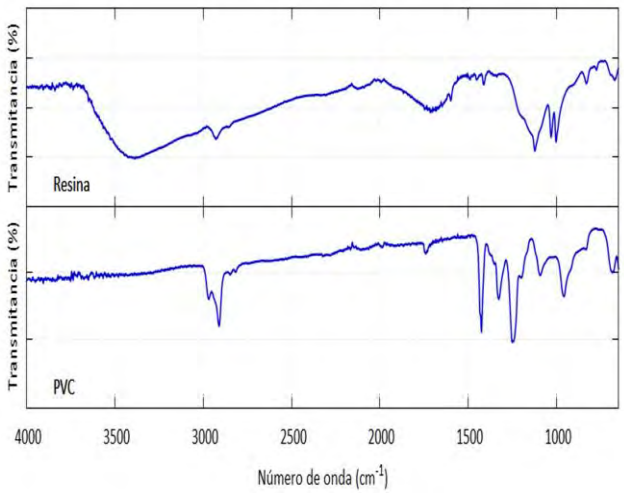


Fig. 4. Espectro FTIR de los compuestos precursores de la membrana de intercambio catiónico.

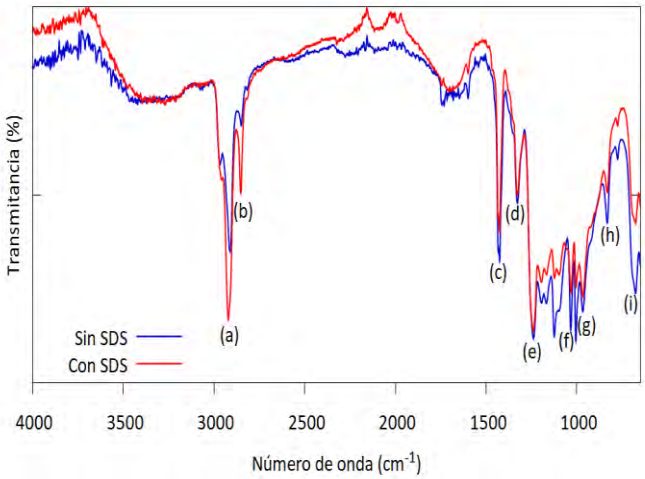


Fig. 5. Espectro FTIR de las membranas de intercambio catiónico sintetizadas.

Tabla 1 Asignación de bandas para los espectros FTIR de las membranas de intercambio catiónico con y sin aditivo SDS.

Pico	Número de onda (cm^{-1})	Resina	PVC	SDS
(a)	2920	C-H stretch	C-H stretch	CH_2 stretching/bending
(b)	2852	-	-	CH_2 stretching/bending
(c)	1426	$-SO_3^-$	CH_2 bend	CH_2 stretching/bending
(d)	1328	-	CH bend	-
(e)	1240	-	CH bend	S-O stretch
(f)	1033	-	C-C stretch	C-C stretch
(g)	968	$-SO_3^-$	CH_2 rock	-
(h)	832	$-SO_3^-$	-	C-H bend
(i)	610	$-SO_3^-$	C-Cl stretch	-

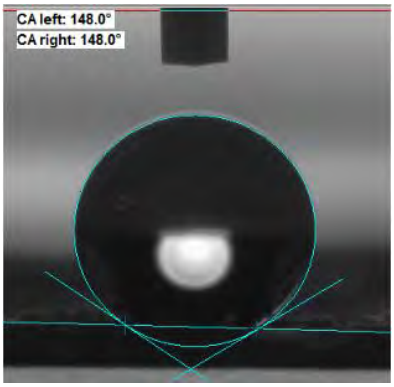


Fig. 6. Imagen representativa de la determinación de ángulo de contacto sobre la membrana de intercambio catiónico sin SDS preparada por electrohilado. Agua desionizada como solvente.

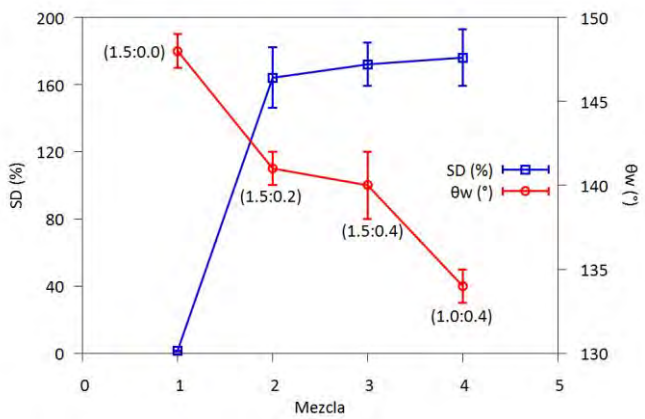


Fig. 7. Influencia del aditivo SDS en el grado de hinchamiento (SD) y ángulo de contacto en agua (θw) de las membranas sintetizadas por electrohilado. Relación PVC:SDS; 1.5:0.0, 1.5:0.2, 1.5:0.4, 1.0:0.4 (m:m).

Cabe mencionar que, a pesar de que la incorporación de SDS permitió realizar la síntesis de las nanofibras a un menor tiempo de mezclado, el alto porcentaje de SD presente en estas membranas fue contraproducente en términos de estabilidad mecánica, posiblemente relacionado al menor nivel de entrelazamiento alcanzado respecto a la versión sin el aditivo SDS, tal y como se confirmó por FTIR. Lo anterior ocasionaría la introducción de agua en la estructura membrana, provocando el hinchamiento de los poros y derivando en la pérdida del arreglo estructural. Por otro lado, este ensanchamiento de poros también incrementa la transferencia de iones y co-iones, pero con pérdida significativa de la selectividad [11].

Debido a que la membrana sin SDS presentó las mejores características se comparó con la membrana preparada por evaporación de solvente utilizando la misma solución polimérica y mismo volumen de síntesis (5 mL). En la Tabla 2 se resumen los parámetros comparativos para determinar sus eficiencias. A pesar de haber utilizado el mismo volumen de mezcla polimérica el espesor de la membrana sintetizada por electrohilado resultó ser más delgada respeto a la sintetizada por evaporación de solvente. Esta característica mejorada estaría relacionada con un mayor control y precisión en la formación de la membrana provista por la técnica de electrohilado. Se ha comprobado que la rugosidad de la membrana está relacionada con las propiedades hidrofóbicas de superficies [12]. Considerando lo anterior, la orientación al azar de las nanofibras formadas por electrohilado estarían generando un mayor grado de rugosidad y en consecuencia el θ_w de la membrana sintetizada por electrohilado estaría presentando mayor hidrofobicidad respecto a la preparada por evaporación por solvente. En tanto, el menor SD observado en las membranas sintetizadas por electrohilado sugiere una mayor estabilidad mecánica provista por la formación de nanofibras.

La IEC determina la cantidad de sitios activos encargados de la transferencia de iones [13], por lo que a mayor valor de IEC, mayor cantidad de CD_{fix} y por consecuencia, mejor rendimiento de la membrana. En este caso, la membrana de intercambio catiónico sintetizada por la técnica de electrohilado presentó características superiores a la sintetizada por evaporación de solvente. En particular, valores más altos de IEC y CD_{fix}, sugiriendo mayor permeación y selectividad al transporte de cationes de la membrana.

Tabla 2 Características de las membranas de intercambio catiónico sintetizadas por electrohilado y evaporación de solvente.

Técnica	Espesor (µm)	θ_w (°)	SD (%)	IEC (meq/g)	CD_{fix} (meq/g)
Electrohilado	214 ± 12	148 ± 1	1.5 ± 0.2	1.7 ± 0.1	119.6 ± 0.2
Evaporación de solvente	288 ± 51	99 ± 3	4.0 ± 0.1	1.3 ± 0.2	33.6 ± 4.8

IV. Conclusiones

La membrana sintetizada por electrohilado sin SDS tiene las mejores características de las membranas estudiadas en este trabajo, debido a que presentó la mayor estabilidad mecánica y

la mayor capacidad de permeabilidad y transporte de iones. Estas propiedades hacen que la membrana sintetizada por electrohilado sin SDS sea adecuada para sistemas de electrodiálisis inversa y generación de energía azul. Por otro lado, se encontró que el SDS favorece la formación de fibras en menor tiempo de agitación, influyendo significativamente en el incremento del SD, lo que afectó significativamente la estabilidad mecánica y eficiencia de la membrana.

REFERENCIAS

[1] J. Kuleszo, et al. "The potential of blue energy for reducing emissions of CO_2 and non-CO_2 greenhouse gases", Journal of Integrative Environmental Sciences, vol. 7, pp. 89-96, 2010.

[2] H. Strathmann, "Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications", Destilation, vol. 264, pp. 268-288, 2010.

[3] J. Veerman, et al. "Reverse electrodialysis: Performance of a stack with 50 cells on the mixing of sea and river water", Journal of Membrane Science, vol. 327, pp. 136-144, 2019.

[4] R.A. Tufa, et all. "Progress and prospects in reverse electrodialysis for salinity gradient energy conversion and storage", Applied Energy, vol. 225, pp. 290-331, 2018.

[5] H. Ke, et al. "Electrospun polystyrene nanofibrous membranes for direct contact membrane distillation" Journal of Membrane Science, vol. 515, p.p. 86-97, 2016.

[6] S. Sinha, et al. "Uniform Hydrophobic Electrospun Nanofibrous Layer Composed of Polysulfone and Sodium Dodecyl Sulfate for Improved Desalination Performance", Separation and Purification Technology, vol. 186, pp. 352-365, 2017.

[7] M. Koena, et al. "Recent developments in polymeric electrospun nanofibrous membranes for seawater desalination", RSC Advances, vol. 8, pp. 37915-37938, 2018.

[8] S.M. Hosseini, et al. "Preparation and surface modification of PVC/SBR heterogeneous cation exchange membrane with silver nanoparticles by plasma treatment", Journal of Membrane Science, vol. 365, pp. 438-446, 2010.

[9] E. Guler, et al. "Tailor-Made Anion-Exchange Membranes for Salinity Gradient Power Generation Using Reverse Electrodialysis", ChemSusChem, vol. 5, pp. 2262-2270, 2012.

[10] S.M. Hosseini, et al. "Surface modification of heterogeneous cation exchange membranes by simultaneous using polymerization of (acrylic acid-co-methyl methacrylate): Membrane characterization in desalination process", Desalination, vol. 345, pp. 13-20.

[11] S.M. Hosseini, et al. "Fabrication of (polyvinyl chloride/cellulose acetate) electrodialysis heterogeneous cation exchange membrane: Characterization and performance in desalination process" Desalination, vol. 306, pp. 51-59.

[12] P.K. Szewczyk, et al. "Roughness and Fiber Fraction Dominated Wetting of Electrospun Fiber-Based Porous Meshes". Polymers, vol. 11(34).

[13] P. Kumar, et al. "Polymer Electrolyte Membranes for Microbial Fuel Cells: Part A. Nafion-Based Membranes". P.P. Kundu, K. Dutta, (Ed.), Progress and Recent Trends in Microbial Fuel Cells (pp. 47-72). Elsevier.

Síntesis y caracterización de membranas de intercambio iónico por el método de evaporación de solvente para su uso en electrodiálisis inversa

D. M. Reyes Valadez, M. Mosqueda Quintero
División de Ciencias Naturales y Exactas,
Universidad de Guanajuato
Guanajuato, Gto. México
misaelreyes812@gmail

L. Villafaña López, J.S. Jaime Ferrer, V.A. Suárez-Toriello*
Laboratorio de Procesos Industriales
CIATEC AC
León, Gto., México
*lvillafana@ciatec.mx

***Resumen*— La energía azul es una fuente de energía limpia, segura y abundante. La implementación de técnicas como la electrodiálisis inversa hace posible la generación de energía eléctrica mediante la diferencia de gradiente salino. La clave de estas tecnologías se centra en las membranas de intercambio iónico, por tanto,en este trabajo se tiene como objetivo estudiar el efecto de algunos parámetros de síntesis sobre las propiedades fisicoquímicas de las membranas de intercambio iónico, tanto a escala laboratorio, asi como, escala piloto. Las propiedades de las membranas se determinaron a través de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, ángulo de contacto, espesor de la membrana, grado de hinchamiento, capacidad de intercambio iónico y densidad de cargas fijas. En este trabajo se sintetizaron series de membranas de intercambio catiónico y de intercambio aniónico. Las membranas de intercambio aniónico modificada mostron el menor grado de hinchamiento, con un incremento de más de dos veces la la capacidad de intercambio iónico y densidad de cargas fijas respecto al resto de las membranas sintetizadas en este trabajo.**

KEYWORDS:* *Membranas Intercambio Iónico; Electrodiálisis Inversa; Evaporación de Solvente, Energía Azul.

I. INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de energía y los efectos al medio ambiente derivados del uso de combustibles fósiles requieren un cambio en el equilibrio de las fuentes de energía. Al mismo tiempo, la inminente escasez de los combustibles fósiles indican la importancia de diversificar las fuentes de energía para lograr un crecimiento global sostenible. La energía renovable se puede ser aprovechada de diferentes fuentes, tales como solar, eólica, geotérmica, biomasa, hidroeléctrica, mareomotríz. Una forma menos conocida de energía renovable es la denominada energía de gradiente de salinidad o energía azul. El mecanismo para la generación de esta energía se basa en el transporte de iones a través de membranas de intercambio iónico (MII) mediante la técnica de electrodiálisis inversa (RED, por sus siglas en inglés), cuya fuerza motriz es la diferencia de salinidad entre fuentes de agua salada y agua dulce, tales como las encontradas en las desenvocaduras de los ríos en el mar. La RED se basa en el principio de que los compuestos iónicos se disuelven completamente en agua para formar iones cargados, mitad con carga positiva y mitad con carga negativa. Por ejemplo, el cloruro de sodio (NaCl) es una de las sales predominantes en el agua de mar, la cual se encuentra disuelta, formando cantidades estequimétricas de iones de sodio (Na^+) y cloruro (Cl^-). Un sistema RED utiliza la MII para separar la solución concentrada de la solución diluida y controlar la mezcla de iones entre las dos soluciones (Fig. 1). Las membranas de intercambio catiónico (cationic exchange membranes, CEM) permiten únicamente el paso de iones de carga positiva, mientras que las membranas de intercambio (cationic exchange membranes, AEM) hacen lo mismo para el caso de los iones de carga negativa.

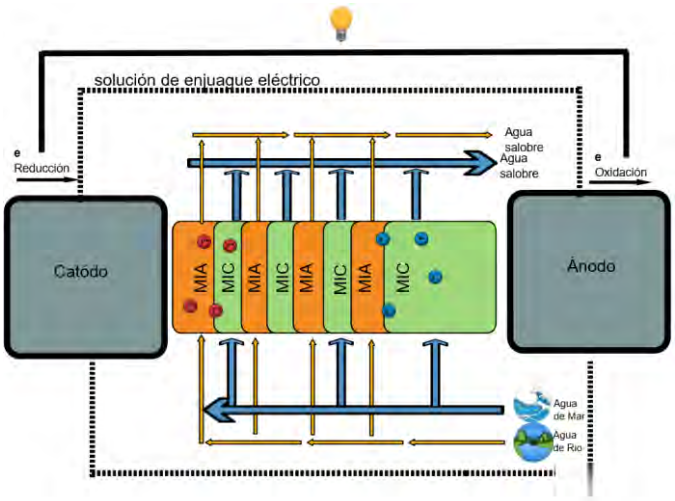


Fig. 1. Esquema del sistema de electrodíalisis inversa con una configuración de membranas de intercambio catiónico (CEM) y aniónico (AEM) alternadas.

En cuanto a la síntesis de las MII, en la literatura se encuentran diversos procedimientos y variantes en su sínteisis, entre el que destaca el método de fundición en solución (en inglés *"casting"*) debido a que proveen un mejor control y precisión en la formación de espesores delgados, superficies limpias y lisas. ha mostrado características sobresalientes. Tal y como se comentó anteriormente, las membranas son la parte central del proceso RED, por lo que obtener un conocimiento profundo de sus propiedades es esencial para el desarrollo de tecnología rentable. Por tanto, este trabajo está dirigido estudiar la influencia de parámetros de síntesis sobre las propiedades mecánicas y de transporte de iónes de las membranas de intercambio iónico, aniónicas y catiónicas. Para ello, las membranas fueron caracterizadas por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), conductividad, capacidad de intercambio iónico, grado de hinchamiento, ángulo de contacto, espesor, solubilidad y resistencia a diferentes pH. Las MII que mostraron las mejores características de estabilidad mecánica y rendimiento de intercambio iónico fueron escaladas a planta piloto con resultados prometedores.

II. MATERIALES Y METODOLOGIA.

Las membranas fueron preparadas utilizando el método de evaporación de solvente y la técnica de casting. La preparación de membranas por casting se realizó mediante un aplicador automático Byko-drive (Byk), el cual cuenta con un cuchillo micrométrico que permite formar películas de hasta 13000 µm en incrementos de 10 µm. Los reactivos utilizados fueron pesados en la balanza analítica (Radwag WTB 200) con resolución de 0.001 g. Todos los reactivos usados en las síntesis fueron adquiridos en Sigma-Aldrich. El procedimiento particular para cada una de las membranas se presenta a continuación. Imágenes de las membranas obenidas se presentan en la Fig. 1 y 2.

CEM: Heterogénea

Para la síntesis de la CEM, el policloruro de vinilo (PVC, Mw ~43,000) se disolvió en tetrahidrofurano (THF anhidro ≥99.9%, δ: 0.89 g/mL) con una relación 1:20 (m:v). La mezcla se realizó en un reactor de vidrio con agitación continua durante 4 h. Posteriormente, se agregó la resina de intercambio catiónico (Amberlyst® 15-H; molida y secada a 30°C por 48 h) en relación resina:polímero=1:1 (m:m) y se dejó agitando a temperatura ambiente hasta lograr una suspensión homogénea. Para asegurar la uniformidad en la suspensión de la resina, la mezcla se sonicó durante 1 h. La mezcla fue vertida inmediatamente en una superficie de cristal utilizando un aplicador automático y se dejó en la campana de extracción hasta la evaporación total del disolvente y su solidificación. Finalmente, la membrana formada se sumergió en agua destilada para su limpieza y almacenamiento.

CEM modificada: Heterogénea-CA

Para la síntesis de la CEM modificada se utilizó el mismo procedimiento anterior, con la diferencia que se se adicionó acetato de celulosa (CA; Mw ~100,000, Acros) como modificante estructural. En este caso, el CA se mezcló con PVC en relación PVC:CA=1:2 (m:m). Ambos reactivos fueron disueltos en THF y se agregó la resina triturada usando las mismas proporciones y características que en la síntesis de la membrana CEM heterogénea, descrita en la sección anterior.

AEM: PECH/PAN/DABCO

Se prepararon soluciones de *poliepiclorohidrina* (*PECH, Mw ~700,000) al 20*%, poliacrilonitrilo (PAN, Mw ~150,000) al 12% y 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano (DABCO® 33-LV, δ: 1.02 g/mL) al 12.25 % en dimetil sulfoxido (DMSO ≥ 99.5 %, GC, δ:1.10 g/mL). Las tres soluciones se mezclaron en una relación PECH:PAN:DABCO= 2:1:2. La mezcla se mantuvo en reflujo y agitación constante a 80 °C por 30 min. La mezcla final fue aplicada en una placa de vidrio siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente. En este caso, la membrana se colocó dentro de una caja de vidrio sellada herméticamente para evitar la pérdida del solvente. La membrana se metió al horno de convección mecánica a 110 °C durante 2 h. En seguida, se quitó el sello y se dejó evaporar el solvente a 130 °C por otros 30 min. La placa de vidrio con la membrana se puso en la campana de extracción para su enfriamiento. Posteriormente, se sumergió en una solución de NaCl 0.5 M para su desprendimiento.

AEM: PECH/PAN/DABCO-GA/PEI

Para preparar esta membrana se partió de la síntesis de la membrana AEM: PECH/PAN/DABCO con la diferencia de que una vez preparada la membrana, esta se enguajó con agua destilada y se sumergió alternadamente en polietilenimina (PEI, Mw ~25,000); 2 g PEI/1 L de NaCl 1 M y glutaraldehído (GA grado: I, 25% agua) al 10%, dejando la membrana sumergida durante 30 min en cada ocasión.

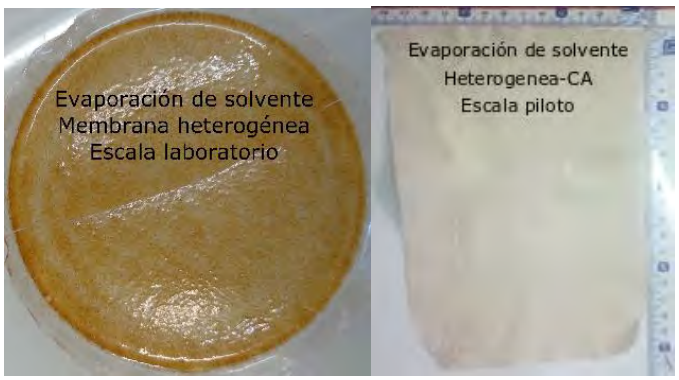


Fig. 1. Imágenes de las CEM (a) heterogénea y (b) heterogénea-CA, sintetizadas

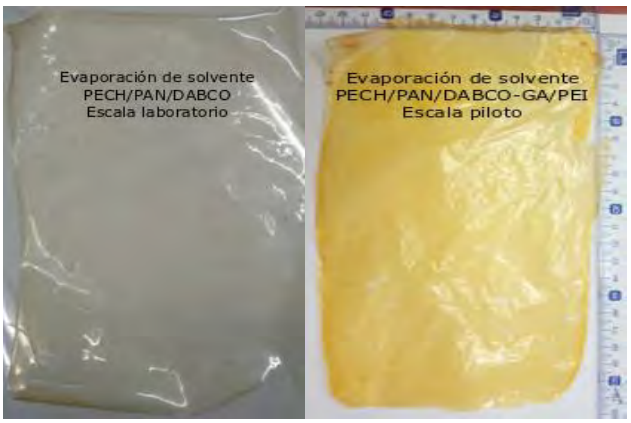


Fig. 2. Imágenes de las AEM (a) PECH/PAN/DABCO y (b) PECH/PAN/DABCO-GA/PEI.

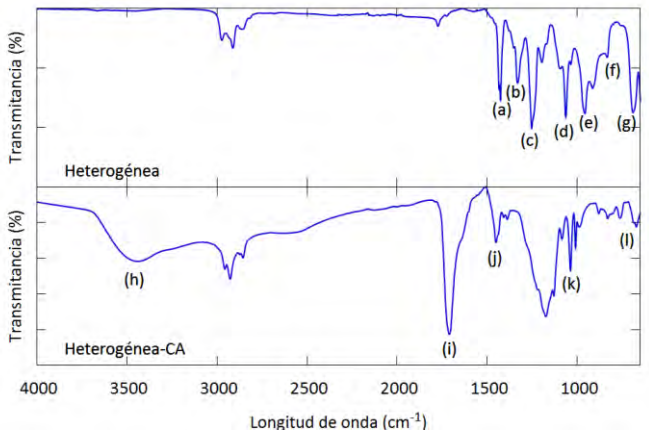


Fig. 3. Espectros FTIR de las membranas heterogénea y heterogénea modificada con CA.

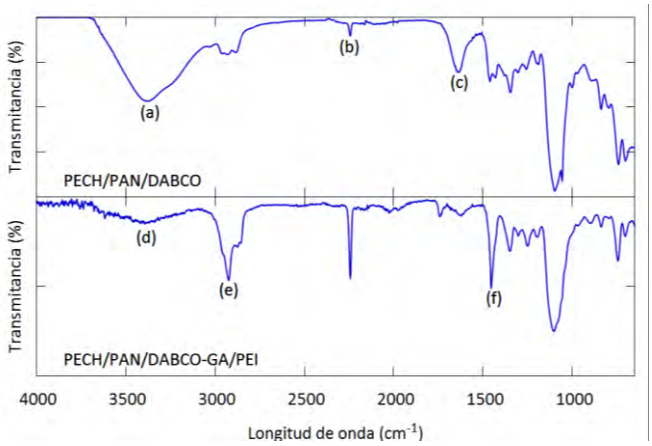


Fig. 4. Espectro FTIR de las membranas PECH/PAN/DABCO y PECH/PAN/DABCO-PEI/GA.

III. Resultados

A. *Espectroscopia por infrarrojo.*

En la Fig. 3 y 4 muestran los espectros FTIR de las membranas sintetizadas, mientras que en la Tabla 1 y 2 presentan la asignación de bandas para cada una de las variedades de las membrana. En particular, los espectros muestran bandas características del estrechamiento C–H asimétrico de unidades –CH2– (~2930 y 1430 cm–1). Adicionalmente, se encuentran bandas anchas centrada entre 1400-1650 y 680-900 cm–1 originadas por vibraciones estructurales de los anillos bencénicos y de movimientos de flexión de grupos C–H fuera del plano del anillo aromático, respectivamente. La presencia de agua no coordinada fue confirmada debido a la presencia de bandas anchas situadas entre 3550-3200 cm^{-1} y 1630-1600 cm^{-1}. Estas bandas están relacionadas con el estrechamiento simétrico y asimétrico de grupos O–H y el doblamiento de estructuras H–O–H, respectivamente. En el espectro de la membrana PECH/PAN/DABCO la presencia del pico a 2240 cm^{-1} confirma el entrelazamiento entre el polímero PECH y PAN, mientras que la aparición de la banda centrada en 1454 cm^{-1} evidencia el entrecruzamiento entre el GA/PEI a través de grupos amida.

Tabla 1. Lista de los grupos funcionales observados en el espectro de IR para las CEM, heterogénea y heterogénea-CA

Pico	Longitud de onda (cm^{-1})	Resina	PVC	CA
(a)/(j)	1426/1450	$-SO_3^-$	CH_2 bend	CH_3 bend
(b)	1331	-	CH bend	-
(c)	1253	-	CH bend	-
(d)	1063	-	C-C stretch	-
(e)/(k)	956/1004	$-SO_3^-$	CH_2 rock	Anillo aromático (sretch) o CH bend
(f)	832	$-SO_3^-$	-	-
(g)/(l)	690/671	$-SO_3^-$	C-Cl stretch	O-H bend
(h)	~ 3400	-	-	O-H bend
(i)	1708	-	-	C=O stretch

Tabla 2. Lista de los grupos funcionales observados en el espectro de IR para las AEM, PECH/PAN/DABCO y PECH/PAN/DABCO-GA/PEI.

Pico	Longitud de onda (cm^{-1})	PECH/PAN/DABCO	GA/PEI
(a)/(d)	~ 3400	OH	NH_2
(b)	2240	C≡N	-
(c)	1640	C-N	-
(e)	2932	-	CH_2
(f)	1454	-	C=N

B. *Ángulo de contacto y medidas de espesor.*

La humectabilidad de la superficie de una membrana desempeña un papel muy importante en sus propiedades de separación y rendimiento. Esta propiedad está directamente relacionada con de flujo permeado, rechazo y ensuciamiento de la membrana, lo que se se puede determinar a partir de medidas

de ángulo de contacto de agua ultrapura (θ_w). El θ_w fue medido en todas las membranas sintetizadas utilizando el OCA 15EC de la marca Dataphysics en modo de gota sésil. Las imagenes obtenidas para la medición del ángulo de contacto también se utilizaron para medir el espesor de las membranas. Para ello se utilizó el software de procesamiento de imágenes FIJI. En la Tabla 3 presenta los valores experimentales de θ_w y espesor obtenidos para cada una de las membranas sintetizadas. El espesor en las MIIs utilizadas en la técnica de la electrodiálisis inversa suele ser menor al de sus homónimas utilizadas en la técnica de presión por osmosis retardada. Las MIIs utilizadas en electrodiálisis inversa requieren una resistencia mecánica menor por lo tanto suelen ser más delgadas y no requieren refuerzos [2]. Las membranas a escala piloto modificadas presentan espesores semejantes a los reportados para las MII comerciales (100-250 µm). Materiales con θ_w<45° son considerados altamente hidrofílicos, cuando están entre 45° y 90° presentan propiedades tanto hidrofílicas como hidrofóbicas y si presentan θ_w>90° son hidrofóbicos [1]. Ambas CEMs presentan propiedades hidrofóbicas debido a los grupos presentes en su superficie, la modificación de la membrana heterogénea incrementó estas propiedades hidrofóbicas. Por el otro lado, ambas AEM presentan propiedades hidrofílicas/hidrofóbicas. No obstante, la presencia de GA/PEI hizo que la membrana modificada presente propiedades hidrofílicas mucho más fuertes.

Tabla 3. Valores de espesor (µm) y θ_w (°) junto con su error estándar (SE) para las MIIs sintetizadas.

	Membrana	Espesor (µm)	θ_w (°)
CEM	Heterogénea	-	99 ± 3
	Heterogénea-CA	269 ± 2	134 ± 1
AEM	PECH/PAN/DABCO	-	81 ± 2
	PECH/PAN/DABCO-GA/PEI	154 ± 1	58 ± 1

C. Grado de hinchamiento, capacidad de intercambio iónico y densidad de carga fija.

El grado de hinchamiento (SD, por sus siglas en inglés), la capacidad de intercambio iónico (IEC, por sus siglas en inglés) y la densidad de cargas fijas (CD_{fix}) de la membrana son tres propiedades que están directamente relacionadas y que representan características importantes en las MIIs. El SD es un parámetro indicador de la eficacia de una membrana en términos de selectividad; este parámetro depende de los grupos intercambiadores de iones cuando está en contacto con solventes, especialmente agua [8]. El SD puede ser calculado utilizando métodos gravimétricos al considerar el cambio de masa entre la membrana seca y la misma membrana hidratada, dichos masas se relacionan a través de la Ecuación (1).

$$SD\ (\%) = (m_h - m_s)\ /m_s \cdot 100. \quad (1)$$

El IEC refleja la capacidad de generar corriente iónica que a su vez será convertida en corriente eléctrica en los electrodos del sistema de RED. Dicha corriente iónica está directamente relacionada con la cantidad de grupos activos por gramo de membrana seca, los cuales son los responsables de la transferencia de protones [5,11]. La determinación de la IEC se realizó utilizando el método de titulación utilizando el equipo 916 Ti-Touch (Metrohm) y un electrodo de pH (Metrohm). La IEC se calculó de acuerdo con la Ecuación (2).

$$IEC\ (meq/g) = (V \cdot M)\ /m_s. \quad (2)$$

En RED el intercambio de iones de manera selectiva (permselectividad) y la resistencia eléctrica de la membrana son propiedades muy importantes, ya que están directamente relacionadas con el rendimiento y la potencia del sistema [4]. A su vez, estás propiedades están directamente ligadas con el CDfix de la membrana, por lo que calcularlo es crucial en la caracterización de MII. CDfix representa los miliequivalentes de grupos fijos por volumen de agua en la membrana, y se puede calcular a partir de la Ecuación (3).

$$CD_{fix} = IEC/SD, \quad (3)$$

En la Tabla 4 se reporta el valor SD, IEC y CDfix junto con su SE para todas las membranas sintetizadas. Para que una MII sea considerada adecuada para un sistema de RED debe de presentar un bajo SD, aunado a un alto valor de IEC; es decir, un alto valor de CD_{fix} [2]. Comparando la membrana heterogénea con los valores de referencia, la membrana sintetizada en este trabajo presentó un SD significativamente menor y un CD_{fix} mucho mayor al reportado en la literatura. La membrana heterogénea-CA no mostró cambios significativos con respecto a la heterogénea, auque los parámetros de SD y CD_{fix} superaron a los reportados en la referencia. Por otro lado, la membrana de PECH/PAN/DABCO sintetizada presenta valores similares a los reportados en la literatura. Al hacer la modificación superficial de esta membrana podemos observar que todos los parámetros fueron mejorados, disminuyendo el SD y aumentando a más del doble el IEC y CD_{fix}.

Tabla 4. Comparativo de parámetros SD, IEC y CD_{fix} obtenidos para las MIIs sintetizadas respecto a las reportadas en la literatura. NR= No Reportado.

	Membrana	SD (%)		IEC (meq/g)		CD_{fix} (meq/g)	
		Exp.	Ref.	Exp.	Ref.	Exp.	Ref.
CEM	Heterogénea	4.0 ± 0.1	23.15[8]	1.3 ± 0.2	1.46[8]	33.6 ± 4.8	6.3[8]
	Heterogénea-CA	4.5 ± 0.7	NR	1.6 ± 0.1	NR	36.3 ± 3.0	NR
AEM	PECH/PAN/DABCO	30.1 ± 1.1	32.2 ± 0.16[1]	1.4 ± 0.1	1.31 ± 0.10[1]	4.5 ± 0.4	4.1[1]
	PECH/PAN/DABCO-GA/PEI	25.0 ± 2.1	NR	2.5 ± 0.3	NR	10.1 ±1.2	NR

IV. Conclusiones

Se llevó a cabo la síntesis y modificación de dos CEM y dos AEM por el método de evaporación de solvente. Las membranas modificadas fueron exitosamente sintetizadas a escala piloto. Las caracterizaciones llevadas a cabo en ambas CEM mostraron mejoras significativas con respecto a las reportadas en las referencias. Por otro lado, la AEM modificada, PECH/PAN/DABCO-GA/PEI, fue la que mostró mejores resultados durante su caracterización ya que se disminuyó el SD y se aumentó a más del doble el IEC y CD_{fix}, haciéndola una opción prometedora para la técnica de electrodiálisis inversa y generación de energía azul.

Referencias

[1] Hosseini, Sayed Mohsen; Gholami, A; Madaeni, S.S; Moghadassi, Abdolreza y Hamidi, A. R. *Fabrication of (polyvinyl chloride/cellulose acetate) electrodialysis heterogeneous cation exchange membrane: Characterization and performance in desalination process. DESALINATION, VOLUMEN 306,* 2012, PAGINAS 51-59.

[2] *A. wierczyska, J. Bohdziewicz, G. Kamiska, K. Wojciechowski. Influence of the type of membrane-forming polymer on the membrane fouling. Environment Protection Engineering. 2016; 42(2): p. 197-210.*

[3] Güler Enver, Zhang Yali, Saakes Michel y Nijmeijer Kitty. *Tailor-made anion exchange membranes for salinity gradient power generation using reverse electrodialysis*. ChemSusChem, 5. 2012;(5) 2262-2270.

[4] *Isabel Escobar, Andrea Schäfer. Sustainable Water for the Future: ater Recycling versus Desalination. Primera ed.: Elsevier; 2009.*

[5] *Janet, Ledesma García. Preparación y carcaterización de membranas de intercambio iónico a partir del anclaje de dendrímeros PAMAM en una base polimérica de acetato de celulosa: Centro de investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica; 2004.*

[6] Khare, Vaibhav y Dubey, Rahul. *Blue Energy – Power from the Sea. Green Technology (NCGT-2012),* 2012, Conference: National Conference of Green Technology by DST and ISTE, India, At Jaipur

[7] Melissa R. Jung, F. David Horgen, Sara V. Orski, Viviana Rodriguez C., Kathryn L. Beers, George H. Balazs, T. Todd Jones, Thierry M. Work, Kayla C. Brignac, Sarah-Jeanne Royer, K. David Hyrenbach, Brenda A. Jensen, Jennifer M. Lynch. *Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms.* Marine Pollution Bulletin 127 (2018) 704–716.

[8] Meng Wang, Xun-liang Wang, Yu-xiang Jia y Xu Liu. *An attempt for improving electrodialytic transport properties of a heterogeneous anion exchange membrane*, Desalination, Volume 351, 2014, 163-170.

[9] S. M. Hosseini, B. Rahzani, H. Asiani, A. R. Khodabakhshi, A. R. Hamidi, S. S. Madaeni. A. R. Moghadassi y A. Seidypoor. *Surface modification of heterogeneous cation exchange membranes by simultaneous using polymerization of (acrylic acid-co-methyl methacrylate): Membrane characterization in desalination process*. Desalination, 2014; (345), 13-20.

[10] Salem A. Ibrahim. *Activation of H_2O_2 by Amberlyst-15 resin supported withcopper(II)-complexes towards oxidation of crystal violet.* Chemosphere 44 (2001) 1109-1119.

[11] Sata, Toshikatsu. (2004). Ion Exchange Membranes Preparation, Characterization, Modification and Application. Royal Soc Chem.

Toxicity of nitrogenous compounds in a fresh water system, Mexico

S.B. Sujitha, I. Elizalde, Luis A. Aguilar-Pérez
Instituto Politécnico Nacional
Centro Mexicano para la Producción más Limpia
Av. Acueducto s/n, Col. Barrio la Laguna Ticomán, Del. Gustavo A. Madero, 07340, Ciudad de México, México.

Rubén Vázquez-Medina
Instituto Politécnico Nacional
Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Querétaro,
Cerro Blanco 141, Colinas del Cimatario, 76090 Querétaro, México
ruvazquez@ipn.mx

***Resumen*— The present study aimed to explore the toxic effects and underlying mechanisms of nitrogenous compounds at the River Coatzacoalcos, Veracruz, Mexico. Nearly thirty water samples were collected along the course of the river to determine the concentrations of dissolved nitrogenous (NO_2^-, NO_3^- and NH_4^+) compounds using a *930 Compact IC Flex Metrohm* Ion chromatography. Spatial and temporal differences of the ions observed in the present study clearly reflected the underlying geology, discharge of industrial and agricultural wastewaters, inappropriate land management practices and other human activities. In particular, wastewaters from integrated petroleum refineries normally contains 20–80 mg/l ammonia-nitrogen, which is harmful to the fishes in the receiving water bodies. Freshwater biota is also controlled by pH, salinity, conductivity and dissolved oxygen, as increase in pH levels result in ammonia toxicity affecting the central nervous system of aquatic vertebrates. Results revealed that high concentrations of nitrogen (> 2 mg/l) are inappropriate for freshwater species resulting in serious ecological risks. Furthermore, ionic imbalances in aquatic systems can also lead to acidification and eutrophication affecting the physiological balances of organisms. Thus, the fate understanding and environmental behavior of ions are considered a prerequisite for environmental monitoring programs. In addition, ion toxicity studies are vital for establishing stringent practices for the sustainable conservation of aquatic systems.**

Keywords*— *Ions, toxicity, aquatic systems, Risk assessment.

I. Introduction

Nitrogen- one of the most commonly occurring element (almost 80%) in the environment forms many organic (i.e. amines and proteins) and inorganic ionic species, of which nitrite, nitrate and ammonium are considered to be vital [1]. These ions can be present naturally as a result of atmospheric deposition, surface and groundwater runoff, dissolution of nitrogen-rich geological deposits, N2 fixation by certain prokaryotes (cyanobacteria with heterocysts, in particular), and biological degradation of organic matter. The contamination of rivers by nitrogenous compounds is globally a common phenomenon (e. g. [2], [3], [4], [5], [6]). Nitrates are mainly sourced from synthetic and organic fertilizers in agricultural areas, septic tanks, industrial processes, affecting both the surface water and groundwater in rural and urban areas ([6], [7]). Nitrogen oxide in the air come back to the earth in the form of acid rains, whereas nitrites appear as intermediates in the nitrogen cycle and are unstable resulting in the formation of nitrate or ammonias [8]. Nitrites in water are probably from water processing or use of nitrite soils as corrosion inhibitors and preservatives, whereas ammonium ions are sourced from the reactions of biochemical decomposition of organic nitrogen compounds, reduction of nitrites and nitrates by hydrogen sulfide, iron (II), humus substances (or other reducing compounds) [1]. Subsequently, the major effects of nitrogenous compounds include eutrophication of aquatic ecosystems, oxygen depletion, toxicity to aquatic life, contamination of ground water by nitrates and its impact on human health [9]. In the most of the countries, the maximum permissible limits (all values in mg L-1) of nitrates, nitrites and ammonium ions are 10.1 and 0.5 respectively [10] in regulated public water systems. Even though nitrates and nitrites do not have direct carcinogenic effects in humans, it forms N-nitroso compounds that are carcinogenic to humans and animals [11].

Awareness over the water quality entering coastal waters from major river systems, especially in relation to nitrogen (N) and phosphorous (P) have been gaining momentum recently [12], [13] due to the resulting various ecological issues that. High nitrogen inputs has led to hypoxia (low dissolved oxygen < 2 mL/L) in estuarine waters [14] damaging the food chain through a reduction in primary production [15]. Henceforth, the present study aims to evaluate the concentrations and toxicity of nitrogenous compounds in River Coatzacoalcos, Veracruz, Mexico.

II. Materials and Methods

A. Study Area

River Coatzacoalcos is situated in the Southeastern part of Mexico at 17°46′ and 18°10′ N and 92°25′ and 94°31′W (Figure 1) at the Veracruz State, Mexico. The river originates at the Sierra Madre Transversal (Oaxaca State) and drains a catchment area of some 21,120 km^2 before reaching the Gulf of Mexico [16]. The Coatzacoalcos area is characterized by heavy rains and hurricanes from June to September and a dry season

during spring (March to May) when saline waters can be detected 45 km upstream [17]. Several streams join the main channel namely, Jaltepec river, Uxpanapa river, San Francisco stream (which forms part of the Santa Alejandrina swamp where residual waters from the Lazaro Cardenas refinery are discharged), Calzada river, Teapa stream (which carries waste waters from the industrial corridor of Coatzacoalcos) and the Pajaritos dock, which covers an area of 1.5 km^2 in an industrial center for loading large ships [18]. The river supports important industrial activity, which includes the largest petroleum refinery complex of Latin America (crude oil refining capacity 300 000 bbl day^{-1}), chemical and petrochemical factories (production of synthetic fibres, plastics, terephthalates, alcohols, phenols, polyols, etc.), sulphuric acid plants, etc.

B. Sampling and analytical procedures

Nearly thirty water samples were collected all along the river (54 Km) during the month of May 2019. About 20 mL of water samples were collected in glass vials, preserved at 4 °C and transferred to the laboratory within 24 h for further analysis. For the analysis of ammonium ions, the samples were collected separately for the addition of 1mL high purity (J. T. Baker) HNO3 for acidifying the sample to a pH < 2 and subsequently filtered using a 0.45 µM filter paper based on the standard methods as prescribed by APHA [19]. Subsequently, the ions were determined in the laboratory using a 930 Compact IC Flex Metrohm Ion chromatography [20]. In the case of nitrites (NO_2^-) and nitrates (NO_3^-), suppressor method was carried out using the specified column Metrosep A Supp 5 - 150/4.0 (6.1006.520) and eluent solution of sodium hydrocarbonate. Determination of ammonium ion (NH_4^+) was done by non-suppressor method using the column Metrosep C 4 - 150/2.0 (6.1050.220) and standard eluent solution of Nitric acid and dipicolinic acid. Certified standard solutions of Merck Sigma Aldrich (Multielement anion and cation), blanks and samples in duplicates were used to ensure the accuracy and precision of the equipment and experimental procedure.

III. Results and Discussion

The concentrations of ions clearly indicated the impacts of long-term changes, seasonal changes, and various trends in meteorological conditions (drought and wet seasons). Seasonal variations in nitrate concentrations are mostly linked to the growth of flora and fauna in the river and are considered to be a major factor in regulating the biological processes that determine N cycling (Howden and Burt 2008). Extreme levels (10 mg/L) of (NO_3^-) clearly indicate the impact of fertilizers used for agricultural activities and wastewater management. For example, example, [21] observed significant and rapid increases in nitrate concentrations in rivers at southern and eastern England in the 1960s resulting from postwar agricultural intensification. [22] found that correlations between the nitrate concentration and climatic variables (e.g., rainfall) were weak and rarely significant. However, climatic events play a vital role in the hydrological cycle, more importantly flood events as they transport nutrients from different sources to the river [23]. In the present study, we show that sewage was also a predominate source of nitrates in River Coatzacoalcos. Another important source is from the industrial activities resulting in the emission of gaseous pollutants from the combustion of fossil fuel release considerable amount of nitrous oxides into the atmosphere [24].

Nitrite is a common intermediate in at least three different oxidative or reductive biochemical pathways that occur in water or soil: nitrification, denitrification and (dissimilatory or assimilatory) nitrate reduction to ammonium. The occurrence of high concentrations of nitrite is an important water quality concern, as it is highly toxic to human, fauna and flora. Nitrite concentrations in river water are mainly due to agricultural activity or due to a relatively insufficient nitrite oxidation rate, or just a high equilibrium concentration [25]. However, being an unstable element, nitrites are generally found in less concentration in the environment.

Total ammonium concentrations increase because of discharges from wastewater treatment plants, industrial effluents and agricultural runoff. Being, an important nitrogenous fertilizer for aquatic plants it causes eutrophication and indirectly reduce the dissolved oxygen levels due to increased biological oxygen demand causing toxicity to the aquatic life (EEA, 2015). Elevated ammonium concentrations of up to 18 mg/L are probably due to the sewage contamination [27].

IV. Conclusions

The nitrogenous compound trends in the present study are strongly correlated with the anthropogenic influences from the adjoining industrial, domestic and municipal corridors. Seasonal changes cause characteristic fluctuations in nitrate concentrations in river water where drought periods witness constrained nitrate fluctuations and rainy periods experience very high concentrations. Results revealed that high concentrations of nitrogen (> 2 mg/L) are inappropriate for freshwater species resulting in serious ecological risks. Furthermore, ionic imbalances in aquatic systems can also lead to acidification and eutrophication affecting the physiological balances of organisms. The presented results also demonstrate the importance of surface water–groundwater interactions as increased levels of nitrogenous compounds in surface water might infiltrate to the aquifers resulting in adverse effects of human health including babies and infants.

Acknowledgement

The authors wish to express their sincere gratitude to CONACyT for the financial assistance through the project No. 274276 “FASE I DE LA REMEDIACIÓN DE ÁREAS CONTAMINADAS CON HIDROCARBUROS EN LA REFINERÍA GRAL. LÁZARO CÁRDENAS”, CLAVES SIP 2017-RE/065 Y SIP 2018-RE/092”. SBS, IE and RVM wish to express their gratitude to Sistema Nacional de Investigadores (SNI) and Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).

REFERENCES

[1] R. Michalski and I. Kurzyca, "Determination of nitrogen species (nitrate, nitrite and ammonium ions) in environmental samples by ion chromatography," Pol. J. Environ. Stud., vol. 15 (1), pp. 5-18, 2006.

[2] P. F. Hudak, "Regional trends in nitrates content of Texas groundwater," J. Hydrol., 228, pp. 37–47, 2000.

[3] S. J. Rodvang and W. W. Simpkins, "Agricultural contaminants in Quaternary aquitards: a review of occurrence and fate in North America," Hydrogeol. J., vol. 9, pp. 44–59, 2001.

[4] A. Zurek, K. Rozanski, P. Mochalski, T. Kuc, "Assessment of denitrification rate in fissured-karstic aquifer near Opole (South-West Poland): combined use of gaseous and isotope tracers," Biuletyn PIG, vol. 441, pp. 209–216, 2010.

[5] M. Lasagna, E. Franchino, De Luca DA, "Areal and vertical distribution of nitrate concentration in Piedmont plain aquifers (Northwestern Italy)". Lollino et al. G (Ed.). Engineering geology for society and territory—volume 3, river basins, reservoir sedimentation and water resources. Springer International Publishing Switzerland: 389–392, 2015.

[6] J. Gorske, K. Dragon, P. M. J. Kaczmarek, "Nitrate pollution in the Warta River (Poland) between 1958 and 2016; trends and causes," Environ. Sci. Pollut. Res., vol. 26, pp. 2038-2046, 2019.

[7] K. Dragon, D. Kasztelan, J. Gorski, J. Najman, "Influence of subsurface drainage systems on nitrates pollution of water supply aquifer (Tursko well-field, Poland)," Environ. Earth. Sci., vol. 75(100), 2016.

[8] B. Walna, I. Kurzyca, J. Siepak, "Local Effects of Pollution on the Chemical Composition of Precipitation in Areas Differing in the Human Impact," Pol. J. Environ. Stud., vol. 13, 36, 2004.

[9] C. R. Ruehl, A. T. Fisher, M. C. Huertos, S. D. Wankel, C. G. Wheat, C. Kendall, C. E. Hatch, C. Shennan, "Nitrates dynamics within the Pajaro River, a nutrient-rich, losing stream," J. N. Am. Benthol. Soc. vol. 26(2), pp. 191–206, 2007.

[10] U.S. Environmental Protection Agency (EPA), "Water Quality Standards Handbook: Chapter 3: Water Quality Criteria. EPA-823-B-17-00," EPA Office of Water, Office of Science and Technology, Washington, DC. Accessed June 2019. https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-10/documents/handbook-chapter3.pdf, 2017.

[11] L. B. Dusdieker, J. P. Getchell, T. M. Iiarakos, W. J. Hausler, C. I. Dungy, "Nitrate in Baby Foods: Adding to the Nitrate Mosaic," Arch. Ped. Adol. Med., 148, 490, 1994.

[12] M. Li, K. Xu, M. Watanabe, Z. Chen, "Long-term variations in dissolved silicate, nitrogen, and phosphorus flux from the Yangtze River into the East China Sea and impacts on estuarine ecosystem," Est. Coast. Shelf Sci., vol. 71 (1–2), pp. 3–12, 2007.

[13] J. N. Galloway, F. J. Dentener, E. Marmer, Z. Cai, Y. P. Abrol, V. K. Dadhwal, A. Vel Murugan, "The environmental reach of Asia," Ann. Rev. Environ. Res., vol. 33, pp. 461- 481, 2008.

[14] R. J. Diaz and R. Rosenberg, "Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems," Science, vol. 321, pp. 926–929, 2008.

[15] E. Dumont, J. A. Harrison, C. Kroeze, E. J. Bakker, S. P. Seitzinger, "Global distribution and sources of dissolved inorganic nitrogen export to the coastal zone: results from a spatially explicit, global model," Global Biogeochemical Cycles 19. http://dx.doi.org/10.1029/2005GB002488 (GB4S02), 2005.

[16] J. L. Tamayo, "Geografia Moderna de Mexico. Ed. Trillas," pp. 400, 1991.

[17] J. S. Armstrong-Altrin, M. L. Machain-Castillo, L. Rosales-Hoz, Carranza-Edwards, J. A. Sanchez-Cabeza, A. C. Ruíz-Fernández, "Provenance and depositional history of continental slope sediments in the Southwestern Gulf of Mexico unraveled by geochemical analysis," Cont. Shelf Res., vol. 95 (1), pp. 15–26, 2015.

[18] L. Rosales-Hoz, A. B. Cundy, J. L. Bahena-Manjarrez, "Heavy metals in sediment cores from a tropical estuary affected by anthropogenic discharges: Coatzacoalcos estuary, Mexico," Estuar. Coast. Shelf Sci., vol.58, pp. 117-126.

[19] APHA, "Standard methods for the examination of water and wastewater, 22nd edition edited by E. W. Rice, R. B. Baird, A. D. Eaton and L. S. Clesceri," American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) and Water Environment Federation (WEF), Washington, D.C., USA, 2012.

[20] EPA method 300.1, "Determination of inorganic anions by ion chromatography," Environmental Monitoring Systems Laboratory Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency Cincinnati, Ohio 45268, 1993.

[21] G. Roberts and T. Marsh, "The effects of agricultural practices on the nitrate concentrations in the surface water domestic supply sources of Western Europe," Int. Assoc. Hydrol. Sci. vol. 164, pp. 365–380, 1987.

[22] N. J. K. Howden and T. P. Burt, "Temporal and spatial analysis of nitrates concentrations from the Frome and Piddle catchments in Dorset (UK) for water years 1978 to 2007: evidence for nitrates break through?" Sci. Total Environ. vol. 407, pp. 507–526, 2008.

[23] C. Oeurng, T. A. Cochranea, M. E. Ariasc, B. Shresthaa, T. Piman, "Assessment of changes in riverine nitrates in the Sesan, Srepok and Sekong tributaries of the Lower Mekong River Basin," J. Hydrol: Regional studies, vol. 8, pp. 95–11, 2016.

[24] G. Otti and P. N. Okafor, "Impact of petroleum refining activities on nitrate and nitrite content of edible vegetables and on their in vivo kinetics in albino rats," J. Biophys. Chem., vol. 3(4), 25026, 9 pp.

[25] S. Philips, J. Hendrikus, Laanbrock, W. Verstraete, "Origin, causes and effects of increased nitrite concentrations in aquatic environments. Rev. Environ. Sci. Biotech., vol. 1, pp-. 115-141.

[26] M. Groescgke, T. Frommen, T. Taute, M. Schneider, "The impact of sewage contaminated river water on groundwater ammonium and arsenic concentration at a riverbank filtration site in Central Delhi, India," J. Hydrol., vol. 25(7), pp. 2185-2197.

Determination of hydrocarbons in groundwater systems close to a refinery in South Mexico

V.C. Shruti, I. Elizalde, Luis A. Aguilar-Pérez
Instituto Politécnico Nacional
Centro Mexicano para la Producción más Limpia
Ciudad de México, México
shrutifrnd@gmail.com, ielizaldem@gmail.com,
aguilar.luis20@yahoo.com.mx

Rubén Vázquez-Medina*
Instituto Politécnico Nacional
Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología
Avanzada Unidad Querétaro
Querétaro, México
ruvazquez@ipn.mx

***Abstract*— With the rapid development of Mexico´s petroleum industry, the potential environmental hazards associated with hydrocarbons (HCs) are of great concern. Petroleum hydrocarbons inevitably enter the groundwater systems as a result of accidents and improper handling in the exploitation, transport, and refinery of crude oil. HCs are classified as xenobiotics and emerging priority pollutants. Given the potential hazards of these toxic elements, significant areas close to refinery in Mexico remains unexplored. Hence, in this work, wells close to a refinery in South Mexico were selected to investigate the distribution of heavy fraction HCs (C28-C40) in the groundwater samples. These samples were collected from five different wells and analyzed for heavy fraction of HCs using EPA 1644B method as there are no standard norms for Mexico in water. Heavy fraction of HCs in the water samples were extracted with n-hexane using liquid-liquid extraction method and the quantifications were carried out using gravimetric methods. Levels of heavy HCs were detected in all the sampling sites revealing its predominance. Further, risk assessment was evaluated by comparing the concentration levels of heavy HCs with the permissible limits set by USEPA. Overall, this investigation adds valuable information on HCs distribution, their ecological risks and contamination status in the groundwater systems close to a refinery at Mexico.**

Keywords*— *Hydrocarbons, groundwater, gravimetry, organic pollutants.

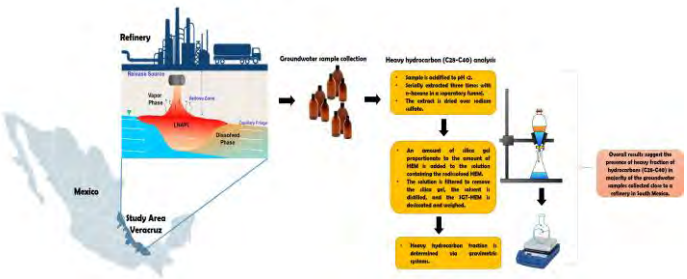


Fig.1. Graphical abstract about the detection of hydrocarbons (heavy fraction) in groundwater samples.

I. Introduction

The petroleum industry has a lot of influence in the world today and petroleum hydrocarbons are essential commodity that could be regarded as the backbone of today's global economy. However, along with the clear benefits of petroleum consumption, there are several major environmental impacts that may be regional or global, including air, soil and water pollution, global climate change, and oil spills [1, 2, 3, 4]. It is estimated that each year in Mexico approximately 550 environmental emergencies related to hazardous materials and waste are presented [5]. Petroleum hydrocarbons (PHCs) are prominent among organic contaminants which are frequently disposed into groundwater and is a serious environmental problem worldwide that has been attracting scientific attention over the past decades [6, 7, 8]. Among them, the fate and toxicity of heavy fraction hydrocarbons with carbon length range between C28-C40 has received far less attention. In general, heavy (i.e. high molecular weight) hydrocarbons are considered less mobile and less toxic, which implies that associated health and environmental risks are also lower compared with lighter hydrocarbons. However, the persistence of heavier hydrocarbons is also much greater compared with lighter fractions [9]. Even though knowing that the risks to human health, ecology and water resources are small, on the other hand heavy hydrocarbons biodegradation and natural attenuation processes are such that the contamination may persist for a significant length of time and also for years.

Since the early 1980s, several environmental laboratories have used Freon 113 and the infrared spectroscopic U.S. EPA Method 418.1 (Method 418.1) to evaluate petroleum hydrocarbons in water and soil compartments [10]. The main advantage of this method is that the analysis of samples can be accomplished with a moderate investment in equipment and labor. The method determines the concentration of diesel fuel, and fuel oil numbers 2 through 6. While, the high volatility of gasoline prevents an accurate determination by this method [11]. Later, the search for improved analytical methods to determine petroleum

hydrocarbon contamination resulted in the development of several gas chromatography (GC) methods, which can determine the type of petroleum contamination [12, 13]. The USEPA experimented by replacing solvents for Freon 113 used in the determination of oil and grease by Method 413.1 and revealed that n-hexane had similar extraction properties [14]. This resulted in the development of a gravimetric determinative method, USEPA 1664A n-Hexane Extractable Materials (HEM) [15]. This method contains a liquid-liquid and a solid phase extraction procedure (HEM-SPE). Furthermore, by treating the n-hexane extract with silica gel, Method 1664B Silica Gel Treated n-Hexane Extracted Material (SGT-HEM) was developed. The extraction procedure is similar to the Method 418.1 process [10]. Gravimetric determination is quite simple and affordable and has thereby gained a very huge support over the years because it does not require any special equipment. EPA 1664B is more similar to Mexican Standard NMX-AA-117-SCFI-2001. However, there does not exists an adequate analytical method for heavy fraction hydrocarbons (HFH) in water in Mexico. Thus, in the present research work we employed the widely used EPA 1664B method for determination of HFH in groundwater samples close to a refinery at South Mexico.

The purpose of this study is to determine the concentration of spill-related hydrocarbons that are dissolved in groundwater for comparison to regulatory criteria. This study is expected to provide baseline data as an aspects of environmental impact assessments that will assist in determining the level of remediation that these water sources may require overtime if contaminated as well as to alert the appropriate environmental regulatory agencies on the need to formulate and enforce a comprehensive environmental action plan towards protecting the environment.

In this way, Section II describe the size of collection water sample and the analytical procedure used to the determination of hydrocarbons in groundwater systems. It is indicated. Section III shows the results and discussion of the heavy fraction hydrocarbons (HFH) in the groundwater samples at the South of Mexico. Also, it is shown a comparison of studied heavy fraction hydrocarbons (HFH) concentrations in groundwater with other regions worldwide. Finally, Section IV shows the conclusions.

II. MATERIALS AND METHODS

A. Sample collection

A total number of 10 groundwater samples were collected from 5 different wells located close to the refinery in South Mexico. The samples were collected without contamination and wholly representative of the environmental medium where it was taken. The sampling equipment was thoroughly cleaned in between sampling points to avoid cross-contamination. 1-liter amber glass bottles with Teflon-lined screw cap were used for aqueous sample collection. Groundwater samples were preserved at the time of collection with concentrated H_2SO_4 to pH < 2 and held at 4˚C immediately after collection. Later, the collected samples were transported to laboratory of Centro Mexicano para la Producción más Limpia, IPN at Mexico City for further analyses. For the detailed analysis program, USEPA quality assurance protocols were strictly applied. These protocols included the collection of field duplicates and equipment blanks at a frequency of one per six samples collected. In addition, all samples were processed according to a strict chain of custody procedures.

B. Analytical Procedure

Extraction of samples for Heavy Fraction Hydrocarbons (HFH) determination:

Liquid-liquid extraction procedure (EPA 3510) was used in this study. 1-liter of sample was extracted using 30 ml hexane in a 2-liter (2 L) glass separatory funnel fitted with a glass stopper. The separatory funnel was shaken vigorously for at least 3 minutes and the organic layer was allowed to separate clearly from the aqueous phase for a minimum of 10 minutes. Later, the organic layer was collected into a separate glass flask. The extraction was repeated thrice for each sample. The organic layer was passed through funnels containing anhydrous sodium sulfate (Na_2SO_4) to remove all traces of water. Extracts were concentrated using rotary evaporators with water bath preset at 85˚C. Concentrated extracts were transferred to a pre-weighed sample bottle and evaporated to dryness. The difference in weight is equivalent to oil and grease in the sample.

$$\frac{mg}{L}\,(\text{oil and grease}) = \frac{W_h\ (\text{mg})}{V_s\ (\text{L})}$$

where

W_h = Weight of extractable material,

V_s = Volume of the groundwater sample.

Determination of Heavy Fraction Hydrocarbons (HFH):

HFH determination was carried out using EPA 1664B method which involves solvent extraction, evaporation, and weighing to a constant weight. 4 g of the silica gel was weighed into a bottle and capped tightly. The oil and grease obtained was re-dissolved with 85–90 mL of n-hexane and the solution of extract was transferred to the bottle in which 100 ml of hexane had been added. The mixture was stirred for 5 minutes with a magnetic stirrer with the bottle properly and tightly capped. The solution was filtered into a pre-weighed flask through a filter paper moistened with hexane. The silica gel and filter paper were washed down with 10 ml hexane. The solvent was then concentrated and evaporated to dryness in a rotary evaporator and water bath preset at 85˚C. The flask was reweighed to constant weight. The concentration of HFH ("oil and grease") in the sample was calculated as per the following equation:

$$W_c(\text{mg}) = \frac{V_t W_d\ (\text{mg})}{V_a}$$

where

W_c = Corrected total weight of silica gel treated-Hexane extracted material in the unsplit extract,

W_d = Weight in the portion of the extract split for adsorption
V_a = Volume of aliquot withdrawn (mL),
V_t = Total volume of solvent used.

All the reagents and chemicals used in this study were analytical grade without further purification. The instruments were rinsed three times with Milli Q water and then dried before the experiments. For the detailed analytical program, duplicates and field blanks were delivered for analysis along with field samples in accordance with quality assurance protocols and chain of custody formalities.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The results (all values in mg/L) of the heavy fraction hydrocarbons (HFH) in the groundwater samples of South Mexico are presented in Figure 2. The sampling stations 1 to 10 in the graph represent the studied well sampling locations I-1, I-2, S-1, S-2, P-1, P-2, E-1, E-2, M-1 and M-2 respectively.

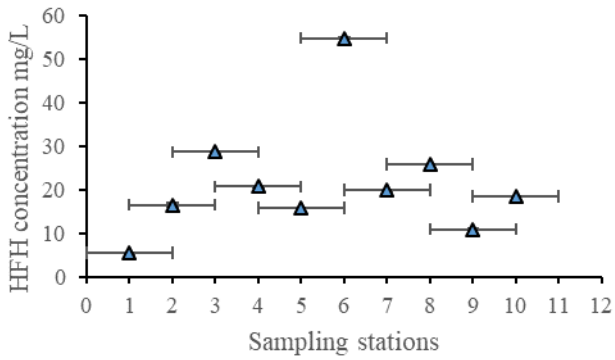


Fig. 2 Mean Heavy fraction hydrocarbons in groundwater samples, South Mexico.

The concentration distribution of HFH in groundwater shows that maximum content (54.75 ± 0.09) is recorded in well site 6 (P-2), while the minimum content (5.50 ± 0.11) is recorded at 1 (I-1) well. We compare the obtained results with standard limits of drinking and portable water determined by USEPA [16] and WHO [17]. The heavy hydrocarbon mean concentrations in all the studied sites exceeds the permissible level (0.1 mg/L) determined by USEPA and WHO for drinking and portable water. The groundwater is thus not suitable for drinking and other non-drinking purposes. The high levels of heavy fraction hydrocarbons extracted from groundwater provides evidence of significant petroleum contamination in groundwater.

Average HFH concentrations in groundwater samples of the present study were compared to other similar studies accomplished worldwide (Table 1). Generally, this study exhibits higher values of HFH (all values in mg/L) compared to other similar studies around the world, except for Ubeji region in Nigeria. The concentrations of HFH in 1 (I-1), 2 (I-2) and 5 (P-1) sampling sites were less compared to Ubeji, Ibadan Metropolis and Rivers State of Nigeria. However, the mean concentrations in the present study were nearly 20 times higher compared to Libya, China and Turkey. Similarly, it can be observed that the values of heavy hydrocarbons in groundwater samples, at South Mexico (present study) and Nigeria, were several fold higher compared to Libya, China and Turkey. Furthermore, these two regions (South Mexico and Nigeria) also exceeded the WHO and USEPA permissible limits. The elevated concentrations of HFH in the groundwater samples at South Mexico and Nigeria are mainly attributed to the distance of the wells from the oilfields and refinery. Nigeria is an extremely prolific hydrocarbon province. Over the past five decades, a total of about 1,182 exploration wells have been drilled to date in the Nigeria delta basin, and about 400 oil and gas fields of varying sizes have been documented [18, 19, 20]. The major ports in South Mexico region are responsible for ~52 percent of all of Mexico's exports, including petrochemical, chemical, and other petroleum-based products [21, 22]. Several studies show that river and the wetlands surrounding the refinery and industrial area in South Mexico are contaminated by trace metals and petroleum hydrocarbons due to the discharges of untreated wastes and oil spills [23, 24, 25, 26]. The source of HFH in the groundwater samples of South Mexico are mainly related to accidents, spills, or leakage of petroleum products (e.g., gasoline, diesel, and fuel oil) from aboveground and underground storage tanks or transport pipelines and human activity. HFH can reach the groundwater by rainfall and infiltration through soil [27, 28].

Table 1: Comparison of studied heavy fraction hydrocarbons (HFH) concentrations in groundwater with other regions worldwide.

Country/region	**Mean HFH concentrations (mg/L)**	**References**
Worldwide		
Ubeji, Nigeria	315.50 ± 11.60	[29]
Ibadan, Nigeria	16.80 ± 0.78	[30]
Rivers State, Nigeria	10.37	[31]
Northwestern Libya	0.44	[32]
Songyuan, China	0.25	[33]
Marmul oilfield, Turkey	0.44	[34]
Present study		
1 (I-1)	5.50 ± 0.11	
2 (I-2)	16.55 ± 0.33	
3 (S-1)	28.68 ± 0.06	
4 (S-2)	20.75 ± 0.11	
5 (P-1)	15.84 ± 0.14	
6 (P-2)	54.75 ± 0.09	
7 (E-1)	19.92 ± 0.11	
8 (E-2)	25.88 ± 0.09	
9 (M-1)	10.92 ± 0.13	
10 (M-2)	18.54 ± 0.04	
Mean	*21.73 ± 0.12*	
Permissible limits		
WHO (1971)	0.10	
USEPA (2010)	0.10	

Some of the compounds are known to be carcinogenic and some essential organs of the body such as kidney, liver etc. are at risk of being affected by HFH. Humans can be exposed to hydrocarbons by either of the ways such as inhalation, oral uptake and via dermal contact. In the mobility perspective, heavy hydrocarbon will not move

significantly from the area of release via groundwater. In addition, these materials are not volatile so exposure by inhalation is least to be expected. Therefore, exposure to heavy hydrocarbons would be limited to direct contact by oral or dermal routes. Generally, heavy hydrocarbons with carbon numbers ≥ C35 are not bioavailable because they cannot be absorbed via biological membranes and therefore are unlikely to exert toxic effects. As a consequence, there is a lack of toxicological studies with heavy hydrocarbons [35, 36]. Recently, Jakasa et al. [37] conducted a survey of dermal uptake coefficients for petroleum hydrocarbons to assess the toxicity of petroleum hydrocarbons. The results suggest that acute or chronic toxicity of heavy hydrocarbon through dermal exposure was expected to be negligible. However, Boogaard et al. [38] carried out a 90-day oral repeat dose study on a heavy gas-liquid oil, which is predominantly composed of linear, branched and cyclic alkanes C40–70 and found out that there was, as expected, a total lack of toxicity. Thus, taking into considerations of literature and recent researches we can consider that HFH concentrations in groundwater samples close to a refinery at South Mexico would present negligible toxicity. While, the implications over long-time period due to the persistence of HFH in the groundwater should not be overlooked.

IV. CONCLUSION

This study indicates that the groundwater samples obtained from different wells close to a refinery at South Mexico were contaminated with heavy hydrocarbon fraction in the view of oil production activities that were carried out in the region for a very long time. The result shows that HFH obtained from different sampling stations were high when compared to WHO and USEPA acceptable limits. Thereby, this groundwater is not adequate for drinking and other non-drinking purposes. Efforts should be made to control emissions of these organic pollutants into the groundwater environment. Therefore, counter measures including long-term monitoring and remediation should begin in the near future and effective measures should be taken to assure that the areas in proximity to these groundwater sources would not be a threat to human health.

RECONOCIMIENTOS

This work is funded by the project "FASE I DE LA REMEDIACIÓN DE ÁREAS CONTAMINADAS CON HIDROCARBUROS EN LA REFINERÍA GRAL. LÁZARO CÁRDENAS" (Grant number: 274276). VCS, IE and RVM wish to express their gratitude to Sistema Nacional de Investigadores (SNI) and Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).

REFERENCIAS

[1] S.M. Fiori, and S.M. Zalba, "Potential impacts of petroleum exploration and exploitation on biodiversity in a Patagonian Nature Reserve, Argentina", Biodiversity & Conservation, 2003, 12(6), pp. 1261-1270.

[2] B. Ye, Z. Zhang, and T. Mao, "Petroleum hydrocarbon in surficial sediment from rivers and canals in Tianjin, China", Chemosphere, 2007. 68(1), pp. 140-149.

[3] D. Van Stempvoort, and K. Biggar, "Potential for bioremediation of petroleum hydrocarbons in groundwater under cold climate conditions: A review", Cold Regions Science and Technology, 2008, 53(1), pp. 16-41.

[4] Y. Li, et al., "Temporal and spatial trends of total petroleum hydrocarbons in the seawater of Bohai Bay, China from 1996 to 2005", Marine Pollution Bulletin, 2010, 60(2), pp. 238-243.

[5] PROFEPA, "Certificados expedidos anuales. Recuperado el 5 de mayo de 2011, de http://www. profepa.gob.mx/innovaportal/v/533/1/mx/certificados_expedidos_anuales.html", 2011.

[6] E. López, M. Schuhmacher, and J.L. Domingo, "Human health risks of petroleum-contaminated groundwater", Environmental Science and Pollution Research, 2008, 15(3), pp. 278-288.

[7] J. Zhang, et al., "Petroleum contamination in groundwater/air and its effects on farmland soil in the outskirt of an industrial city in China", Journal of Geochemical Exploration, 2012, 118, pp. 19-29.

[8] H. Qian, et al., "Characteristics of petroleum-contaminated groundwater during natural attenuation: a case study in northeast China", Environmental monitoring and assessment, 2018, 190(2), pp. 80.

[9] D.M. Brown, et al., "Heavy hydrocarbon fate and transport in the environment", Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology, 2017, 50(3), pp. 333-346.

[10] USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), "Petroleum Hydrocarbons, Total Recoverable, (Method 418.1), Environmental Monitoring Support Laboratory, EPA 600/4-79-020, revised", 1983.

[11] M.W. Miller, C. Appleby, D. Wright, and P. Skelton, "A Gas Chromatography Method to Replace Method 418.1 for the Determination of Total Petroleum Hydrocarbons", The 12th Annual International Conference on Soils, Sediments and Water, Amherst, MA.

[12] D.M. Stainken, and M.W. Miller, "Establishing an analytical manual for petroleum and gasoline products for New Jersey's environmental programs", in Waste Testing and Quality Assurance: Second Volume, 1990, ASTM International.

[13] USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), "Non Halogenated Organics Using GC/FID, Method 8015B. In: Test Methods for Solid Waste, SW846," 3rd Edition, Volume 1B, 1997.

[14] USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), "Preliminary Report of EPAEfforts to Replace Freon for the Determination of Oil and Grease, Office of Water, Washington, DC. EPA-821-R- 93-009", 1993.

[15] USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), "Method 1664, Revision A: N-Hexane Extractable Material (HEM; Oil and Grease) and Silica Gel Treated N-Hexane Extractable Material (SGT-HEM; Non-Polar Material) by Extraction and Gravimetry, Office of Water, Washington, DC. EPA-821-R-98-002, PB99-12949", 1999.

[16] USEPA, "Drinking water contaminants; National primary drinking water regulations. Available online. http://www.epa.gov/Region6/6pd/rcra_c/pd-n/screenvalues.pdf", 2010.

[17] WHO, "International Standards for Drinking Water (3rd edition), Geneva," 1971, pp.70.

[18] N.G. Obaje, "Geology and mineral resources of Nigeria", 2009, Vol. 120, Springer.

[19] A.E. Ite, et al., "Petroleum exploration and production: Past and present environmental issues in the Nigeria's Niger Delta", American Journal of Environmental Protection, 2013, 1(4), pp. 78-90.

[20] A.E. Ite, et al., "Petroleum industry in Nigeria: Environmental issues, national environmental legislation and implementation of international environmental law", American Journal of Environmental Protection, 2016, 4(1), pp. 21-37.

[21] Energy-Environment, " http://www.nytimes.com/2014/04/22/business/energy-environment/challenges-lie-ahead-for-north-american-

oilproduction.html?_r=0; http://www.washingtonpost.com/world/the_americas/thefrackingdivide-mexicos-oil-frontier beckonsus-drillers-in-wake-of-new-law/2014/04/19/1951ba0ce8ff452d-84bd d488f730991c_story.html; http://www.nytimes.com/2014/04/22/business/energy-environment/challenges-lie-aheadfornorthamerican-oilproduction.html?_r=0; http://moviendoideas.com/site/index.php/local/19-cajasfrontales/1719-la-violencia-del-narco-ensombreceel-potencial-energetico-de-mexico", 2014.

[22] K. Haahr, "Addressing the Concerns of the Oil Industry: Security Challenges in Northeastern Mexico and Government Responses", Report, Wilson Center, Mexico Institute, 2015, pp. 1-21.

[23] A. Farrán, J. Grimalt, J. Albaigés, A.V. Botello, S.A. Macko, "Assessment of petroleum pollution in a Mexican River by molecular markers and carbon isotope ratios", Mar. Pollut. Bull, 1987, 18 (6), pp. 284–289.

[24] F. Vázquez, M. Sanchez, H. Alexander, D. Delgado, "Distribution of Ni, V, and petroleum hydrocarbons in recent sediments from the Veracruz coast, Mexico", Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1991, 46, 774–781.

[25] L. Rosales-Hoz, A. Carranza-Edwards, "Heavy metals in sediments from Coatzacoalcos River, Mexico", Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1998, 60, pp. 553–561.

[26] M. Morales-Mora, et al., "Human and ecotoxicological impacts assessment from the Mexican oil industry in the Coatzacoalcos region, as revealed by the USEtox™ model", Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(16): pp. 9819-9831.

[27] M. S. McLachlan, G. Czub, F. Wania, "The influence of vertical sorbed phase transport on the fate of organic chemicals in surface soils",Environmental Science & Technology, 2002, 36, pp. 4860–4867.

[28] J.L. Nieber, et al., "The impact of stormwater infiltration practices on groundwater quality", 2014.

[29] G.O. Adewuyi, T.O. Etchie, and O.T. Ademoyegan, "Determination of petroleum hydrocarbons and heavy metals in surface water and sediment of Ubeji river, Warri, Nigeria", Bioremediation, Biodiversity and Bioavailability, 2011, 5, pp. 46-51.

[30] G. Adewuyi, and R. Olowu, "Assessment of oil and grease, total petroleum hydrocarbons and some heavy metals in surface and groundwater within the vicinity of NNPC oil depot in Apata, Ibadan metropolis, Nigeria", International Journal of Research and Revies in Applied Sciences, 2012, 13(1), pp. 166-174.

[31] I. Alinnor, and M. Nwachukwu, "Determination of total petroleum hydrocarbon in soil and groundwater samples in some communities in Rivers State, Nigeria", Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, 2013, 5(11), pp. 292-297.

[32] H.E.S. Nour, "Distribution of hydrocarbons and heavy metals pollutants in groundwater and sediments from northwestern Libya", 2015.

[33] Y. Teng, et al. "Total petroleum hydrocarbon distribution in soils and groundwater in Songyuan oilfield, Northeast China", Environmental monitoring and assessment, 2013, 185(11), pp. 9559-9569.

[34] A. Özdemir, Suda, "Tph (Total Petroluem hydrocarbons) Analysis of Oil and Gas Exploration and Intermodal Usage: Initial Results Highlights from Turkey ", Journal of Engineering Science and Design," 2018, 6(4), pp. 615-636.

[35] CONCAWE, "White and waxes – summary of 90-day studies. Report 93/56. CONCAWE, Brussels", 1993.

[36] EFSA, Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM), "Scientific opinion on mineral oil hydrocarbons in food", EFSA Journal 2012, pp.10.

[37] I. Jakasa, S. Kezic, P.J. Boogaard, "Dermal uptake of petroleum substances.", Toxicology Letters, 2015, 235, pp.123–139.

[38] P.J. Boogaard, J.C. Carrillo, L.G. Roberts, G.F., "Whale, Toxicological and ecotoxicological properties of gas-to-liquid (GTL) products. 1. Mammalian toxicology", Critical Reviews in Toxicology, 2016, pp. 1–24.

Trayectorias tecnológicas del biohidrógeno con fines energéticos: 4 décadas de evolución

Daniel Barrón Pastor, Angela Patricia Bravo Vidales y [b]Norma Garcia Calderón
[a] Coordinación del Observatorio Tecnológico, [b] Coordinación de Propiedad Intelectual
Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A. C.,
San Luis Potosí, S. L. P., 78216, México.
[*] daniel.barron@ipicyt.edu.mx

***Resumen*— La producción de biohidrógeno con fines energéticos es un tema científico y tecnológico que inició a finales de la década de 1970. Durante cuatro décadas, el conocimiento científico, la forma de abordar el problema y las propuestas tecnologías desarrolladas con el fin de producir biohidrógeno con fines industriales y energéticos, han evolucionado a través de diversas trayectorias científicas y tecnológicas, que están interrelacionadas. Sin embargo, aún puede considerarse como una tecnología emergente a nivel global pues aún no existen prototipos a mediana o gran escala para su producción.**

En este trabajo se presenta, brevemente, el análisis de las trayectorias tecnológicas sobre el biohidrógeno desarrolladas en 4 décadas (1979-2019) a nivel global. Primero se expone como la frecuencia de publicaciones científicas y tecnológicas (patentes) están relacionadas al contexto histórico donde se generaron por las comunidades interesadas en el tema y, cómo ciertos eventos impactaron en el desarrollo de las trayectorias científico-tecnológicas.

Como el objeto principal del estudio, se aborda el análisis de las trayectorias tecnológicas de la producción de biohidrógeno, a partir del análisis de los documentos de patentes registradas en el mundo entre 1990 y 2018. Se presenta el análisis de algunas variables de los procesos propuestos en las 5 etapas principales: selección de la materia prima, pretratamiento, procesos de producción, post tratamiento y el destino energético propuesto.

Se discute el escenario, donde la demanda de hidrógeno con fines industriales y energéticos podría "remolcar" a las tecnologías de producción de biohidrógeno a su escalamiento y posible adopción en el futuro. Los factores principales por resolver, para que ocurra este posible evento, son de carácter económico, mientras que en lo técnico la fotólisis y electrólisis microbiana se encuentran en etapas más tempranas de desarrollo y los procesos de fermentación (foto-fermentación y fermentación oscura) continúan siendo los procesos más promisorios para la producción de biohidrógeno a gran escala.

Keywords—biohydriogen, bibliometrics, tecnological trajectory, technological transition.

I. Introducción

En 1979 comienza a acuñarse el término "biohidrógeno" para denominar al hidrógeno producido por seres vivos, mediante procesos biotecnológicos, con la expectativa de uso para procesos industriales o como energético. [1,2] Durante 4 décadas, la forma de abordar el problema y las propuestas tecnologías desarrolladas con el fin de producir biohidrógeno con fines industriales y energéticos, han evolucionado a través de diferentes trayectorias científicas y tecnológicas. En 1984, ya se consideraba a los procesos de foto-fermentación y fermentación oscura como las opciones tecnológicas, en desarrollo temprano, que figuraban como más promisorias para la producción de biohidrógeno a gran escala. [3] Recientemente, se publicó un estudio del análisis de los artículos científicos publicados de 1984 a 2018, donde se identifica a los procesos de fotolisis, foto-fermentación, fermentación oscura y a procesos híbridos (Fermentación oscura + fotólisis) como los principales procesos en desarrollo, siendo los dos últimos los más eficientes en la producción de biohidrógeno a nivel laboratorio. [4] Cabe señalar que a la fecha aún no se han reportado prototipos a escala industrial por lo que, la producción de biohidrógeno aún es un tema tecnológico emergente, que aún requiere de fuertes esfuerzos para su posible implementación y adopción. [5]

En este trabajo, se aborda el análisis de las trayectorias tecnológicas de la producción de biohidrógeno, a partir del análisis de los documentos de patentes. registradas en el mundo entre 1990 y 2018. Se presenta el análisis de algunas variables de proceso propuestas en las patentes. Las variables analizadas son: materia prima, pretratamiento, procesos de producción y post tratamiento del biohidrógeno obtenido y destino energético. Se discuten algunos factores estratégicos que podrían acelerar la adopción tecnológica de estos procesos.

II. Contexto Histórico

A inicios del siglo XX ya se conocía que algunos organismos producían y liberaban hidrógeno. [6] Sin embargo, su análisis y el conocimiento generado era para comprender la bioquímica y el metabolismo de los seres vivos. Es hasta 1979, que el biohidrógeno se concibe como un posible producto biotecnológico, con expectativa de uso para procesos industriales o energéticos. [1,2].

Durante las décadas de 1980 y 1990 se desarrolla la etapa de incubación del tema científico y del término biohidrógeno, publicándose esporádicamente algunos artículos al respecto. En el año 2000, inicia la etapa de crecimiento. (Fig 1) En 2002 se alcanza a rebasar las 10 publicaciones por año y continúa su crecimiento de forma importante hasta 2010, logrando rebasar los 300 artículos por año, pero se estabiliza el crecimiento en los años subsecuentes (alcanzando su máximo en 2015 con 351 publicaciones). (Fig 1)

Por la parte tecnológica, la primera patente que logramos identificar que utiliza el término biohidrógeno fue solicitada en USA en 1975 (US 4030979). Sin embargo, esta patente propone un método para identificar a microorganismos que producen hidrógeno con fines de inocuidad alimentaria. La primera solicitud de patente (que logramos identificar) que refiere al tema de producción de biohidrógeno con fines energéticos e industriales, fue solicitada en China en 1990 (CN901003573).

Durante la década de los 1990, se observa el proceso de incubación de las primeras propuestas tecnológicas, donde las solicitudes de patente eran registradas de forma esporádica. En 2001, se logró rebasar las 5 solicitudes de patente registradas por año y da inició una etapa de crecimiento que logró su máximo en 2008 con 108 patentes. Cabe señalar que en 2003 en USA inició un programa de financiamiento para el fortalecimiento del hidrógeno como energético. [7] En 2010-2012 se observa una fuerte disminución en el número de patentes solicitadas en el mundo en torno al biohidrógeno, lo cual es un fenómeno asociado a la crisis financiera de 2008 y al recorte en los fondos dirigidos al desarrollo de esta tecnología en USA en 2009. [8] En 2013, vuelve a elevarse el número de solicitudes de patente hasta 83 y posteriormente vuelve a observarse una tendencia a la baja, esta vez asociada a declaraciones negativas de Elon Musk de Tesla y por otras empresas automotrices, sobre la factibilidad de usar hidrógeno como combustible (2013). [7] Posteriormente, desde 2017 continúa un descenso derivado del cambio en la política energética, de ciencia y tecnología y, frente el cambio climático, en diversos países encabezados por el gobierno de D.J. Trump en USA ejerce fuerte presión sobre las inversiones y el desarrollo de tecnologías en energías renovables. [9].

III. Contexto Teórico

Una trayectoria tecnológica es el conjunto de posibles direcciones a través de la cual una actividad de solución a cierto problema se desarrolla a través de cierto periodo de tiempo. Los límites de las trayectorias tecnológicas están definidos por el paradigma tecnológico de la época y el lugar donde ocurren. Es decir, están restringidas por el contexto histórico, donde interactúan factores económicos, sociales, técnicos, ideológicos y culturales. [10,11] El estudio de las trayectorias tecnológicas, ayuda a definir los procesos de evolución de cierta tecnología y sus variables, en el contexto histórico y del paradigma tecnológico en el que ocurre, lo cual puede ser útil para dilucidar el desarrollo y posibilidades para la transición e implementación de cierta tecnología. [12,13]

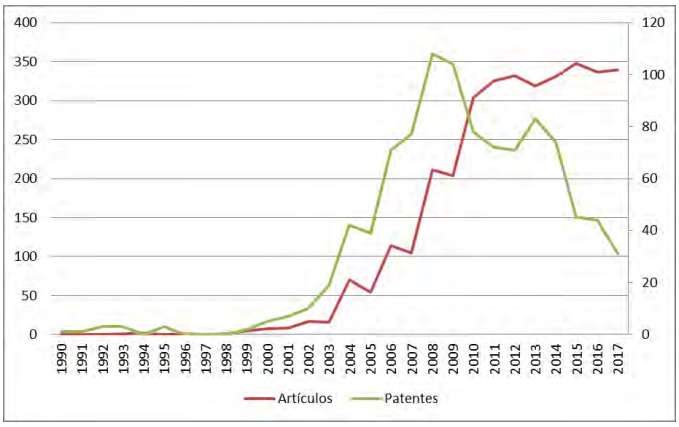


Fig.1. Número de artículos y patentes por año de solicitud de tecnologías relacionadas a la producción de biohidrógeno.

IV. Metodología

Se utilizó la metodología descrita en [13] con la secuencia de búsqueda: TAC: (biological hydrogen production OR biohydrogen OR bio-hydrogen) en la base de datos de patentes PATSEER de Gridlogics Inc. y Scopus para artículos científicos. Las búsquedas fueron realizadas el 10/09/2018.

El sistema Patseer identificó 1829 patentes relacionadas a la secuencia de búsqueda. Se filtraron manualmente los documentos, descartando aquellas patentes que no eran relevantes al tema de producción de biohidrógeno con fines industriales o energéticos. Obteniendo una base de datos de 994 patentes retribuidas por la secuencia de búsqueda y directamente relacionadas al tema**.** Cada documento de esa base de datos fue clasificado acorde a las variables del proceso de producción biológica de biohidrógeno. El resumen de los hallazgos más importantes se presenta a continuación.

V. Resultados

El biohidrógeno es un combustible que puede ser utilizado de forma alternativa a los combustibles fósiles. El proceso de producción de biohidrógeno con fines energéticos puede dividirse en cinco etapas: 1.-Clasificación de la materia prima, 2.- Pretratamiento, 3.-Proceso, Acondicionamiento o Post-tratamiento y 5.- Producción de energía.

En la “Figura 2” se puede observar la evolución temporal de las solicitudes de patente de cada una de las etapas de proceso señaladas. El tipo de proceso que se lleva a cabo para la obtención de biohidrógeno resulta ser la etapa más “relevante” en la mayoría de las patentes identificadas, pues el 70.8% resalta y específica detalles sobre la obtención de este biocombustible gaseoso. En segunda posición, encontramos la clasificación de la materia prima, es decir, en 68.41% de las patentes se específica y resalta el uso específico de una o varios tipos de materia prima para la obtención de biohidrógeno. Sin embargo, en el 31.59% restante no se específica, lo cual puede deberse a la generalidad del proceso descrito en estas patentes. En la tercera posición, observamos que se encuentra el tipo de energía final obtenida a partir de este biocombustible.

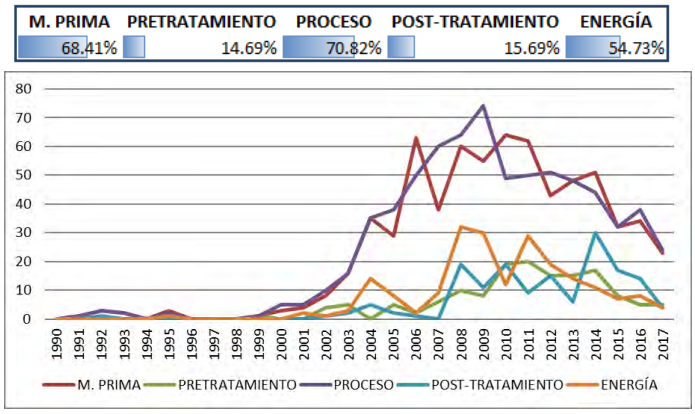


Fig.2. Número de patentes que destacan y específican las etapas para la producción de biohidrógeno por año.

A. *Materia Prima:*

La clasificación de la materia prima para la obtención de biohidrógeno resulta ser de gran importancia, pues sus caracteríticas serán determinates para los parámetros de las etapas siguientes. En este trabajo (por condiciones de espacio), se dividió la materia prima en tres tipos generales: Residuos Sólidos , Residuos Semisólidos y Residuos Líquidos.

Dentro de la clasificación de Residuos sólidos se encuentra la biomasa en general, residuos forestales o vegetales, residuos agrícolas, fracción orgániza de residuos sólidos urbanos FORSU, y biomasa microalgal. En la clasificación de Residuos semisólidos se encuentran los lodos de aguas residuales y efluentes fecales domésticos. Dentro de los residuos líquidos podemos encontrar vinazas de la industria de bebidas alcoholicas, suero de leche, entre otros.

En la "Fig.3" se muestra la evolución temporal de las clasificaciones de materia prima para la obtención de biohidrógeno. La materia prima que resulta ser de mayor interés para los procesos que involucran obtención de biohidrógeno han sido los residuos sólidos, y en menor cantidad los residuos semisólidos y los líquidos.

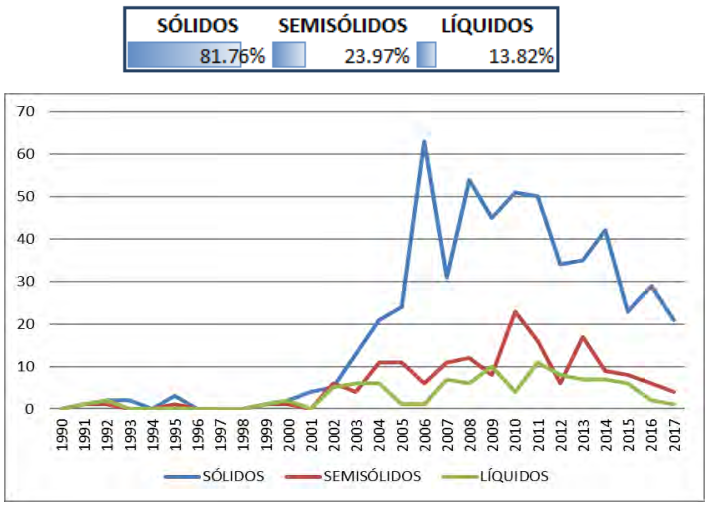


Fig. 3. Número de patentes que específican el tipo de materia prima que utilizan para producción de biohidrógeno por año.

B. *Pretratamiento:*

La etapa de pretratamiento de la materia prima, es un paso donde se expone la materia prima a condiciones para aumentar la biodegradabilidad del material a ingresar al reactor de proceso. En este análisis, se encontró que sólo el 14.69% de las patentes relacionadas al biohidrógeno destacan el uso de algún tipo de pretratamiento. En la "Fig.4" se muestra que 3 son los pretratamientos más comunes: a) Mecánico, que involucra procesos de maceración, separación y molienda de la materia prima; b) Químicos, que incluyen tratamientos alcalinos, ácidos, o tratamientos químicos en general; c) Térmicos, que involucran el precalentamiento de la materia prima y en algunos casos el secado de la misma.

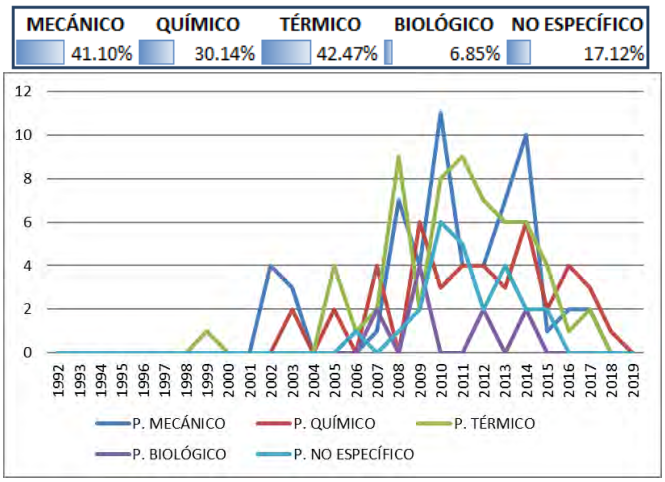


Fig.4 Número de patentes que destacan y específican el tipo de pretratamiento que utilizan para producción de biohidrógeno por año.

C. *Proceso*

Existen varios procesos para la producción de biohidrógeno, algunos de ellos, mencionados en la literatura son: biofotólisis, fotofermentación, fermentación oscura y procesos bioelectroquímicos. [14] Se identificó que los procesos más mencionados en los documentos de patente enfocados a la producción de biohidrógeno son digestión anaerobia y fermentación. En menor medida, se encuentran procesos de producción fotosintética, fermentación oscura y producción electroquímica. Estos resultados podrían ser de interés para los investigadores en el área, pues resulta llamativo que sean pocos los documentos que resaltan los procesos reportados en la literatura como enfocados a la producción de biohidrógeno.

D. *Acondicionamiento*

El acondicionamiento de las corrientes gaseosas producto de los procesos para la obtención de biohidrógeno, es deseable desde el punto de vista de rendimiento energético, reducción de agentes corrosivos y de efecto invernadero. En la "Fig.6" se observa la evolución temporal de los post-tratamientos o acondicionamientos más comunes en las patentes analizadas La mayoría solo menciona y resalta la aplicación de algún tipo de purificación del gas combustible obtenido, pero no específica el tipo de acondicionamiento.

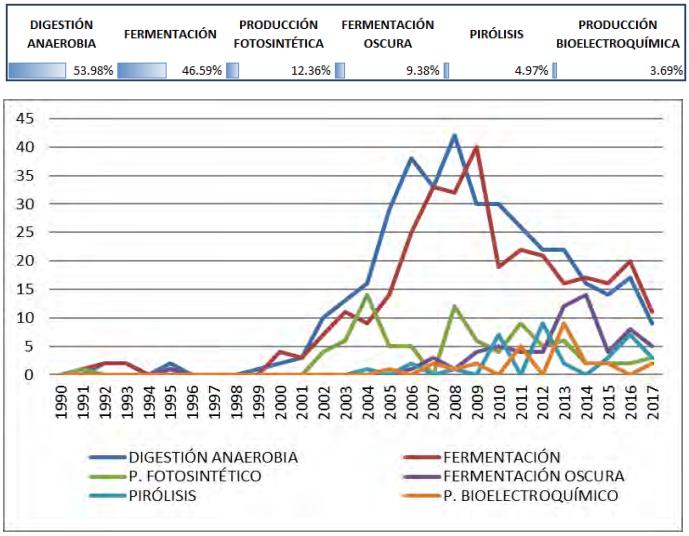


Fig.5. Número de patentes que destacan y específican el tipo de proceso para la producción de biohidrógeno por año.

El 21.79% resaltan la depuración de algún tipo de gas, entre los más comunes se encuentran el dióxido de carbono (CO_2), nitrógeno (N_2), sulfuro de hidrógeno (H_2S) y amonio. Mientras que de forma menos frecuente se identificaron post-procesos como la separación de gases, y la separación de gases y líquidos. En este último tipo de acondicionamiento, suele además, destacarse el aprovechamiento de los efluentes líquidos para otro proceso.

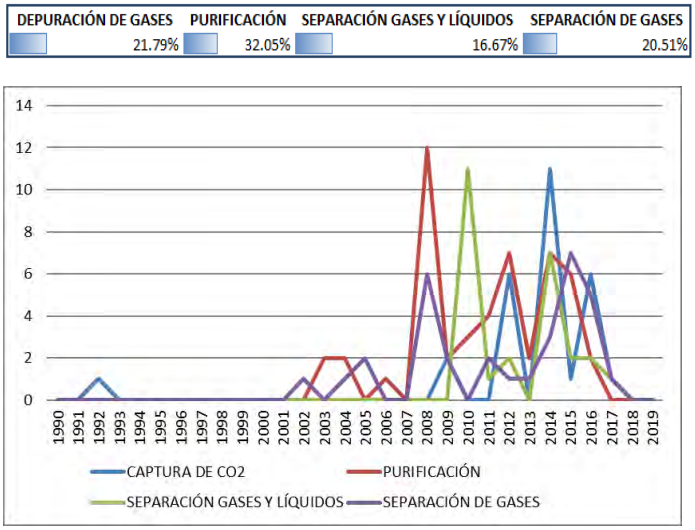


Fig. 6. Número de patentes que destacan y específican el tipo de acondicionamiento de los gases que acompañan al biohidrógeno por año.

E. Producción de energía:

El objetivo principal del procesamiento de la materia prima para obtención de biohidrógeno es al final obtener algún tipo de energía que pueda ser aprovechada para las actividades de los seres humanos. La mayoría de las investigaciones a nivel mundial se enfoca en la obtención de energía para sustituir el uso de combustibles fósiles y reducir las emisiones de CO_2 [14]

En el estudio realizado se identificó que el 22.43% destaca el uso principal del biohidrógeno como combustible en general, el 13.97% específica su uso para celdas de combustible; mientras que en menor medida se menciona la generación de energía térmica o eléctrica de forma directa.

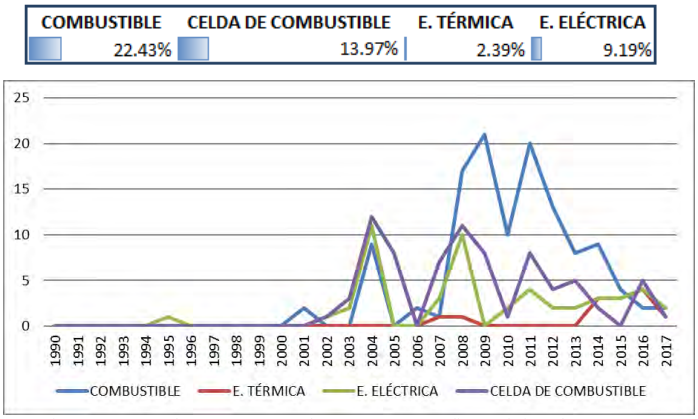


Fig.7. Número de patentes que destacan y específican el tipo de energía producida a partir de biohidrógeno por año.

VI. Discusión

En 2019 han sido publicados diferentes reportes y noticias que denotan la importancia del hidrógeno como energético y buscan reposicionar el tema a nivel internacional. Mientras se obsevan posibilidades en países Europeos y orientales, tambien se observan posibles condiciones adversas en USA. [5, 13] En esta coyuntura internacional, la comunidad científica y tecnológica interesada en el desarrollo del biohidrógeno podría captar el interés de gobiernos e instituciones privadas para conseguir recursos para poder escalar las tecnologías más promosorias para la producción de biohidrógeno a prototipos de mayor capacidad que puedan ayudar a su escalamiento hacia el nivel industrial.

Los factores más relevantes para lograr captar el interés y los recursos necesarios para escalar la tecnología y lograr su prueba de concepto a gran escala, van a estar relacionados a factores económicos y técnicos: Entre los factores económicos los más relevantes seguirán siendo los recursos requeridos, la expectativa de retorno de la inversión, y en general la percepción del costo/beneficio de los proyectos. Cabe señalar que en el mercado internacional, la demanda de hidrógeno para uso industrial ha incrementado de forma importante en las últimas décadas a nivel global y, si se abre el mercado de transporte se requeriría de un fuerte del incremento de la producción, donde podría participar el biohidrógeno. [5]

Por la parte técnica, del análisis de patentes realizado, se puede observar que existe un número semejante de patentes que abordan el uso de una materia prima que las de proceso. Sin embargo, mientras en las materias primas existe un gran abanico de opciones, las patentes de proceso se acumulan principalmente en procesos de fermentación, donde las principales trayectorias tecnológicas se dividen en foto-fermentación y fermentación oscura. Mientras que las tecnologías de fotólisis y electrólisis microbiana se encuentran en etapas más tempranas de desarrollo y existen menos pruebas de que el concepto podría funcionar a mayor escala.

En relación con los procesos de pretratamiento de la materia prima, existen un número muy reducido de patentes que brindan información al respecto. Sin embargo, los procesos de pretratamiento térmico y mecánico son relativamente fáciles de acoplar, mientras que los procesos químicos implican la decisión de brindar tratamientos ácidos o alcalinos. Los procesos de pretratamiento biológico o enzimático aún están en etapas tempranas de desarrollo e implicarían fuertes costos operativos en las próximas décadas, por lo que aún se consideran como no viables a gran escala. En relación con los sistemas de acondicionamiento de las corrientes gaseosas derivadas del proceso de producción de biohidrógeno, también es un número muy reducido de patentes que brindan información al respecto. En este caso se recomienda analizar las trayectorias tecnológicas de los procesos de depuración del biometano, el gas natural y otros hidrocarburos gaseosos que ya operan a nivel industrial.

Es esencial recordar que los procesos de transición y adopción tecnológica son procesos de largo plazo donde intervienen las comunidades interesadas en el desarrollo científico y tecnológico de cierto tema y, requieren desarrollar las sinergias necesarias para lograr convencer a los actores económicos, políticos y sociales de que las soluciones tecnológicas requieren de un proceso de escalamiento y maduración para poder desarrollar sus capacidades en ambientes reales y posteriormente, frente a las condiciones de mercado.

VII. Conclusiones

A finales de la década de 1970, se inició el desarrollo cientítico y se sembró la expectativa de la posibilidad de producir biohidrógeno a gran escala para uso industrial y como energético. Durante 4 décadas, el tema de la producción de biohidrógeno ha evolucionado a través de trayectorias científicas y tecnológicas interrelacionadas, entre las cuales los procesos de fermentación (foto-fermentación y fermentación oscura) continúan siendo los procesos más promisorios para la producción de biohidrógeno a gran escala. Mientras que la fotólisis y electrólisis microbiana se encuentran en etapas más tempranas de desarrollo.

Actualmente, se observa una coyuntura internacional donde la demanda industrial de hidrógeno ha crecido y se prevé seguirá creciendo, además de la búsqueda de volverse una alternativa energética para transportes, que provocaría la necesidad de incrementar de forma importante la producción de hidrógeno ante una mayor demanda del mercado. [5] En sintonía con este escenario, la producción de biohidrógeno tiene la posibilidad de atraer recursos para el escalamiento de los procesos a nivel industrial, en la medida que pueda sostener una buena relación costo/beneficio donde se incluya la disminución de emisiones de gases con efecto invernadero y la sustentabilidad.

Agradecimientos

Trabajo realizado con el apoyo del Fondo Sectorial CONACYT-SENER-Sustentabilidad Energética, Clúster Biocombustibles Gaseosos 247006.

Referencias

[1] Zajic, J.E., Margaritis A., Brosseau J.D., (1979) Microbial hydrogen production from replenishable resources, International Journal of Hydrogen Energy 4(5):385-402, DOI: 10.1016/0360-3199(79)90101-0

[2] Mitsui A., (1979) Biochemical Hydrogen production, In: Solar-hydrogen energy systems. (A80-17573 05-44) Oxford and New York, Pergamon Press, 1979, p. 171-191.

[3] Vatsala T.M., and Seshadri C. V., (1985) Microbial production of hydrogen: A review. In proc. Indian natn. Sci. Acad. B51, No. 2, pp. 282-295,

[4] Rathore D., Singh A., Dahiya D., Singh-Nigam P., (2019) Sustainability of biohydrogen as fuel: Present scenario and future perspective, AIMS Energy, 7 (1): 1–19. DOI: 10.3934/energy.2019.1.1

[5] IEA (2019) The future of Hydrogen, IEA Publications International Energy Agency. June 2019. https://webstore.iea.org/the-future-of-hydrogen

[6] Boycott, A. E., & Damant, G. C. (1907). A note on the quantities of marsh-gas, hydrogen and carbon dioxide produced in the alimentary canal of goats. The Journal of physiology, 36(4-5), 283–287. doi:10.1113/jphysiol.1907.sp001233

[7] Zielinski, S., (2013) George W. Bush Vs. Elon Musk. Who was right about the future hydrogen cars? Slate (publicado el 27 de agosto de 2013) en Slate, The salte group LLC. https://slate.com/technology/2013/08/hydrogen-fuel-cell-cars-hondas-clarity-and-toyota-models-use-zero-emission-technology.html

[8] Biello, D., (2009) R.I.P. hydrogen economy? Obama cuts hydrogen car funding. In Scientific American, A Division of Nature America, INC., Published on May 8, 2009. https://blogs.scientificamerican.com/news-blog/rip-hydrogen-economy-obama-cuts-hyd-2009-05-08/

[9] Natter A., (2019) Trump again seeks deep cuts in renewable energy Funding, Blommberg (publicado el marzo 7 de 2019). https://www.bloomberg.com/news/articles/2019-03-07/trump-said-to-again-seek-deep-cuts-in-renewable-energy-funding

[10] G. Dosi, (1982) Technological paradigms and technological trajectories, Research policy, 1982, V. 11, pags 147-162.

[11] Raven R.P.J.M., Geels F.W., (2010) Socio-cognitive evolution in niche development: Comparative analysis of biogas development in Denmark and the Netherlands (1973–2004), Technovation, Volume 30, Issue 2, February 2010, Pages 87-99.

[12] Verspagen B. (2007), Mapping technological trajectories as patent citation networks: A study on the history of fuel cell research, Advances in Complex Systems, Vol. 10, No.1, p.93-115.

[13] Barrón-Pastor D., García-Calderón N., Méndez-Torres Y.P., y Luna-Segura M.L., (2016) Vigilancia tecnológica y análisis de trayectorias tecnológicas: Recuperación de agua de presas de jales para su reutilización en operaciones mineras. IPICYT A.C. ISBN: 978-607-96994-5-1.

[14] C. García, O. Masera, (2016) “El estado de la bioenergía en México”. Red Temática de Bioenergía(RTB) del Conacyt. Pag. 55-62 ISBN: 978-607-8389-11-7 México

Trayectorias tecnológicas del biometano como energético

Angela Patricia Bravo Vidales, Daniel Barrón Pastor y [b]Norma Garcia Calderón
[a] Coordinación del Observatorio Tecnológico, [b] Coordinación de Propiedad Intelectual
Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A. C.,
San Luis Potosí, S. L. P., 78216, México.
[*] daniel.barron@ipicyt.edu.mx

***Resumen*— El biometano o biogás se conocía desde la antigua Roma bajo el paradigma de su época. Durante el siglo XIX fue reconocido como gas de alcantarilla y aparecen las primeras tecnologías que lo utilizan como energético. Desde la década de 1930 es implementada a "gran escala" en algunas plantas de tratamiento de agua en Alemania y Suiza, siendo utilizado para alimentar motores de Otto y camiones. Estas instalaciones fueron destruidas en la WW2 o cerradas, desapareciendo a inicios de los 1960. Durante las crisis energéticas de la década de 1970, diversos países retoman el desarrollo de energías renovables y, dado que existía cierto conocimiento sobre la producción de biometano y su uso como energético, fue una de las energías que fueron abordadas más temprano para su modernización e implementación. Actualmente, la producción de biometano es una tecnología madura que integra diversos procesos que pueden utilizar diferentes tipos de biomasa y residuos; cuenta con implementaciones a diferentes escalas en muchos países, sobre las cuales se sigue generando tecnología e innovando.**

En este estudio se aborda el análisis de las trayectorias tecnológicas, documentadas en las patentes relacionadas, de cada etapa del proceso de producción de biometano en la etapa de resurgimiento del tema desde 1970. La primera patente que logramos identificar fue solicitada en 1977. Durante las décadas de 1980 y 1990 el número de patentes solicitadas se mantiene por debajo de 20 hasta 1997 cuando se registran 29 e inicia una etapa de crecimiento que logra su máximo en 2012 cuando se registran 367 patentes a nivel global. Desde 2013, se observa un proceso de desaceleración en el número de patentes registradas por año, excepto en China que desde 2006 ha mantenido una tendencia de crecimiento y actualmente es el país donde se generan más patentes sobre esta tecnología "Fig.1". Se detalla el análisis de cada etapa del proceso de la producción de biometano (materia prima, pretratamiento, proceso de producción, acondicionamiento del biogás y aprovechamiento energético) en patentes relacionadas al tema, solicitadas entre 1977 y 2018 "Fig.2". Se identifican algunas áreas de oportunidad para el desarrollo tecnológico.

Keywords— ***biofuels, biomethane, bibliometrics, technological trajectory, technological transitions***

I. Introducción

El biometano, que hoy entendemos como el gas metano producido por procesos de fermentación de compuestos orgánicos realizado por diversos microorganismos que puede usarse como energético renovable; ha sido conocido e interpretado en la historia de la humanidad de diversas formas acorde al paradigma vigente. En la antigua Roma, los sistemas de alcantarillado ya formaban parte de la solución para el manejo de efluentes pluviales y el manejo de residuos urbanos. Sin embargo, uno de los problemas generados por estos sistemas era que el gas de alcantarilla provocaba explosiones y fuegos fatuos esporádicos. Los baños públicos y privados romanos tenían imágenes de la diosa fortuna (y otras deidades) quien(es), según las creencias de la época, podía interceder por las personas ante algunos demonios que habitaban el subsuelo que podían escupir fuego. La existencia de algunas chimeneas de respiración y quemadores, indica que existían ciertas soluciones tecnológicas de esa época para mitigar la concentración de gas de alcantarilla. [1]

Durante el siglo XIX, con el crecimiento de las grandes ciudades industriales, el mal olor era un continuo, mientras algunas explosiones y fuegos fatuos fueron registrados frecuentemente como noticias. Según las creencias de la época, el gas de alcantarilla era una de las causas principales de la propagación de enfermedades como el cólera, la tifoidea, etc., y por lo tanto era una de las causas de muerte más importantes en los nacientes orbes industriales. [2] En el verano de 1858 en Londres, que fue particularmente caluroso, se desarrolla "el gran hedor" (the great stink). Este evento provoca el rediseño y construcción del sistema de alcantarillado de Londres (1858-1870) bajo las ideas de Bazalgette [3] que, entre muchas consideraciones, integró la colocación de chimeneas de ventilación y lámparas que utilizaban el gas de alcantarilla para el alumbrado público. [4] Asimismo, diversas invenciones relacionadas al uso de gas de alcantarilla empiezan a ser patentadas, por ejemplo: En 1872, en la patente US4998, se protegió un sistema de purificación del gas natural y de gas de alcantarilla para su uso en lámparas de gas [5]; en 1874 en la solicitud de patente US158310 se describe una caldera que puede utilizar gas de alcantarilla en mezcla con otros combustibles [6], entre otros ejemplos.

Desde el último cuarto del siglo XIX y durante la 1ª mitad del XX, buscando resolver el problema del gas de alcantarilla, se fueron estudiando sus características de forma científica y creando soluciones tecnológicas para manejarlo y usarlo. Si bien, se tiene un registro de invenciones relacionadas al uso del gas de alcantarilla en las bases de datos de patentes, no se lograron rastrear implementaciones tecnológicas a gran escala que utilicen este gas, hasta la década de 1930.

La producción de biogás (gas de alcantarilla purificado) con fines energéticos fue implementada en algunas plantas de

tratamiento de agua en Alemania y Suiza desde la década de 1930. El biogás obtenido se utilizaba para alimentar calderas, motores de Otto y los camiones recolectores de residuos urbanos locales. Estas instalaciones, en su mayoría fueron destruidas en la segunda guerra mundial o cerradas paulatinamente, desapareciendo finalmente a inicios de los 1960. [8]

Durante la crisis energética de la década de 1970, diversos países europeos retoman el desarrollo de energías renovables bajo el paradigma económico de la sustitución de importaciones y la situación de la crisis energética generada por la OPEP al limitar el suministro de derivados del petróleo. Dado que existía cierto conocimiento sobre la producción y purificación de biometano y su uso como energético, fue una de las energías que fueron abordadas más temprano para su modernización e implementación. [9] A diferencia del interés de mediados del siglo XIX que surgió desde situaciones urbanas, en la década de los 1970 el interés sobre la producción y uso del biogás inicia en ambientes rurales, utilizando como materia prima residuos pecuarios y agrícolas, y el uso de cultivos con fines energéticos. Posteriormente, se reintegra el interés sobre la obtención de biogás a partir del tratamiento de agua y residuos urbanos a diferentes escalas, con resultados y experiencias divergentes que impactó en las políticas públicas y la adopción tecnológica de las naciones que participaban en esos esfuerzos. [9]

Durante las décadas de 1980 y 1990, la resolución de la guerra fría trasciende geopolíticamente como el proceso de la globalización comercial y el neoliberalismo como paradigmas económicos preponderantes. Sin embargo, de forma paralela comienza a surgir información y movimientos sociales que alertaban sobre el calentamiento global que logró establecerse, poco a poco, en las agendas internacionales hasta lograrse el Acuerdo de Paris en 2015 (firmado por 195 países) para la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero a desarrollarse en el siglo XXI de forma global. [10]

Actualmente, la producción de biometano es una tecnología madura, que integra diversos procesos que pueden utilizar diferentes tipos de biomasa, residuos urbanos y cultivos (agrícolas y de microalgas), cuenta con implementaciones a diferentes escalas en muchos países, con diferentes niveles de adopción. Desde la década de 1970 reinició un proceso de desarrollo, que está definido por sus trayectorias tecnológicas sobre las cuales se siguen generando nuevas propuestas incrementales para mejorar su eficiencia y el uso de subproductos asociados.

II. Contexto Teórico

Una trayectoria tecnológica es el conjunto de posibles direcciones a través de la cual una actividad de solución a cierto problema se desarrolla a través de cierto periodo de tiempo. Los límites de las trayectorias tecnológicas están definidos por el paradigma tecnológico de la época y el lugar donde ocurren. Es decir, están restringidas por el contexto histórico, donde interactúan factores económicos, sociales, técnicos, ideológicos y culturales. [12 y 9] El estudio de las trayectorias tecnológicas, ayuda a definir los procesos de evolución de cierta tecnología y sus variables, en el contexto del paradigma tecnológico en el que ocurre, lo cual puede ser útil para dilucidar el desarrollo y posibilidades para la adopción e implementación de cierta tecnología. [13 y 14]

III. Metodología

Se utilizó la metodología descrita en [14] con la secuencia de búsqueda: TAC: (biomass AND energy AND (methane OR biomethane OR biogas OR bio-methane)) en la base de datos de patentes PATSEER de Gridlogics Inc., realizada el 03/04/2018. El sistema identificó 2729 patentes relacionadas a la secuencia de búsqueda. Se filtraron manualmente los documentos, descartando aquellas patentes que no eran relevantes al tema. Obteniendo una base de datos de 1569 patentes retribuidas por la secuencia de búsqueda y directamente relacionadas al tema**.** Cada documento de esa base de datos fue clasificado acorde a las variables del proceso de producción biológica de metano con fines energéticos. El resumen de los hallazgos más importantes de ese análisis se presenta a continuación.

IV. Resultados

El resurgimiento del interés en el biogás o biometano como energía renovable en la década de 1970, incide en el desarrollo de investigación científica y tecnológica. Sin embargo, la primera patente que logramos identificar durante la década de 1970 fue solicitada hasta 1977. Durante las décadas de 1980 y 1990 el número de patentes solicitadas por año se mantiene por debajo de 20 (mostrando una etapa de "incubación"). En 1997 se registran 29 patentes e inicia una etapa de crecimiento que logra su máximo en 2012 cuando se registran 367 patentes a nivel global. Desde 2013, se observa un proceso de desaceleración en el número de patentes registradas por año. Durante 1990 a 2005 el mayor número de patentes relacionadas al biogás fueron registradas en USA, quien fue rebasado por China desde 2006 a la fecha. Cabe señalar que los países miembros de la unión europea registraron más patentes como conjunto en el periodo 1990-2018, pero los registros a nivel nacional son menores a los registrados en USA o China en el periodo 1970-2018 estudiado. "Fig.1"

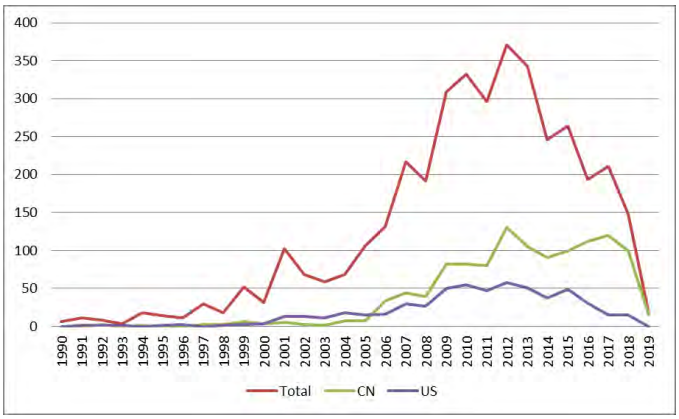


Fig.1. Número de patentes por año de solicitud y país de publicación, periodo 1990-2018.

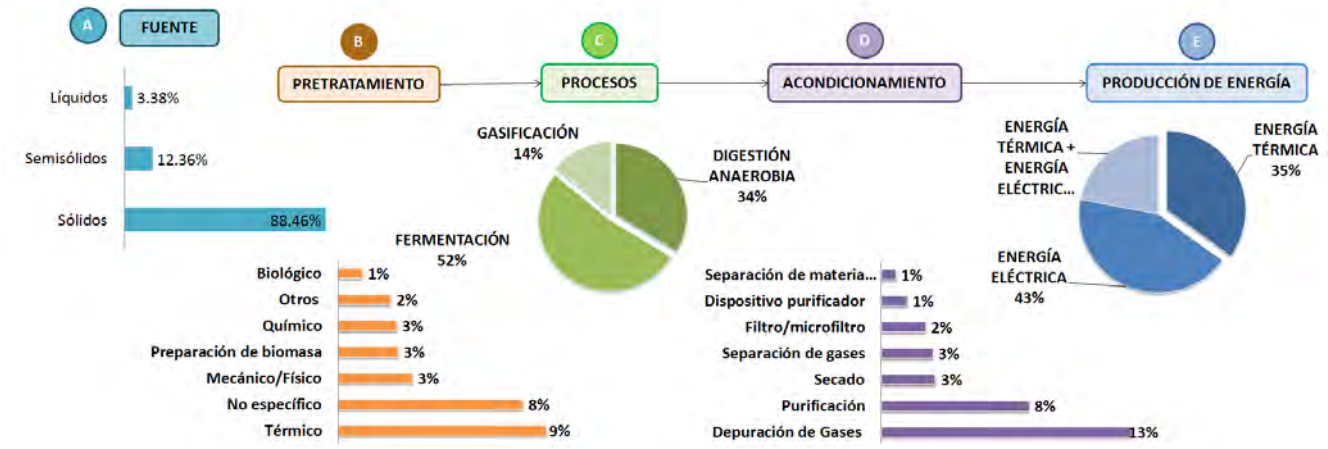


Fig.2. Proceso de producción de biometano con fines energéticos, donde se destacan las variables más comunes en las tecnologías identificadas a nivel mundial.

El proceso de producción de biometano con fines energéticos a grandes rasgos puede ser divido en 5 etapas: 1. Materia prima, 2. Pretratamiento, 3. Proceso, 4. Acondicionamiento y 5. Producción de energía. En la "Fig.2" se presenta un resumen de los porcentajes con la que se especifican en las patentes de las diferentes variables en las 5 etapas en el periodo 1977-2017. Mientras que en la "Fig.3", se presenta el número de patentes solicitadas por año que especifican alguna variable en torno a ciertas etapas del proceso para la producción y uso de biometano a nivel global.

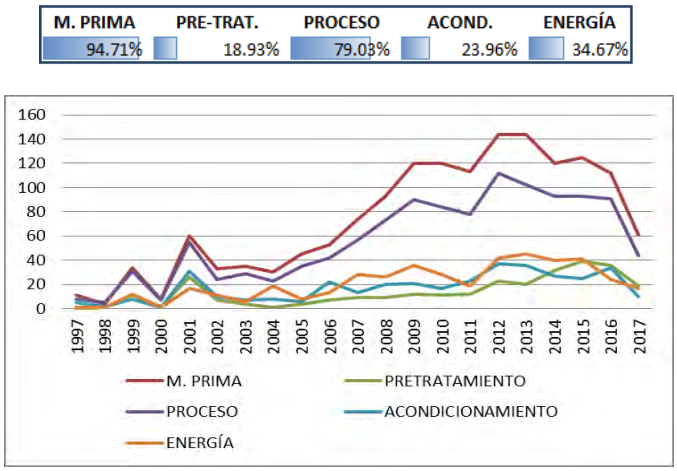


Fig.3. Número de patentes que destacan y específican las etapas para la producción de biometano por año.

En la "Fig.3" podemos observar que evidentemente la materia prima es un elemento importante a mencionar en la mayoría de las tecnologías identificadas, pues de ella dependen las siguientes etapas; sin embargo, detectamos 5.29% documentos que no mencionan o no específican el tipo de materia prima que puede ser utilizada para su tecnología. Lo cual en algunos casos podría deberse a la generalidad del proceso descrito en esas patentes.

El proceso es el segundo aspecto relevante en la mayoría de las tecnologías descritas en las patentes analizadas, lo cual resulta interesante pues pudiera pensarse que la mayoría de las tecnologías tomarían por hecho el proceso de fermentación o digestión anaerobia; sin embargo, aunque éste es uno de los procesos más comunes para producción de biometano, la mayoría de los documentos consideran necesario mencionarlo, y en algunos casos, destacarlo. Además, existen casos en los que los procesos son combinados, lo cual se debe a que el propósito no solo es la obtención de metano, sino también de otros gases o algún efluente en específico.

A. *Materia Prima:*

La primera etapa del proceso para la obtención de biometano se determina sobre la identidad de la materia prima a utilizar durante el proceso, pues de eso dependerán las características de las siguientes etapas. La materia prima se clasificó en 3 categorías generales: residuos sólidos, residuos semisólidos y residuos líquidos.

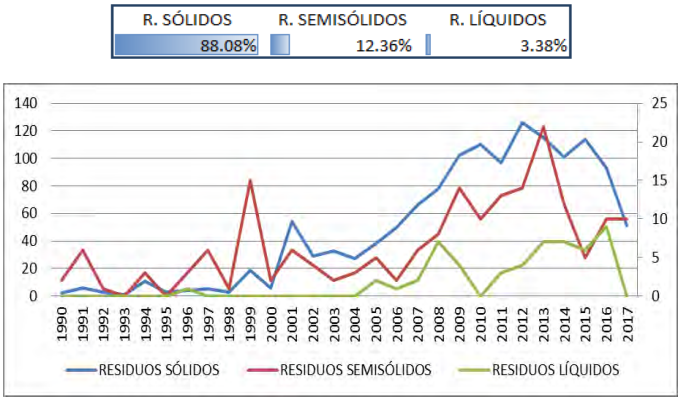


Fig. 4. Número de patentes que específican el tipo de materia prima que utilizan para producción de biometano por año.

Dentro de los residuos sólidos, a su vez podemos encotnrar biomasa microalgal, residuos agrícolas, fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos (FORSU), materia basada en plantas y biomasa, entre otras. En la categoría de residuos semisólidos se encuentran los efluentes domésticos fecales y lodos de aguas residuales; mientras que en la categoría de residuos líquidos están las vinazas y residuos de aceite vegetal, principalmente. En la "Fig.4" se muestra la frecuencia con la que se reporta en patentes el uso de los tipos de residuos a lo largo del tiempo. (La escala principal-izquierda, es para residuos sólidos, mientras que la escala secundaria -derecha, es para los otros dos tipos de residuos). Se observa que el interés por el uso de residuos sólidos ha sido el de mayor relevancia a lo largo del periodo y que el uso de residuos líquidos es relativamente emergente (desde 2005).

B. Pretratamiento:

Los pretratamientos son necesarios para incrementarse la biodegradabilidad de la materia prima y favorecer la producción de biogás. De las 1569 patentes analizadas, solo el 17.3% destaca el uso de algún pretratamiento mientras que el 83.7% no lo menciona. El pretratamiento térmico es el más referido "Fig. 5". En la mayoría de las patentes que resaltan el uso de un pretratamiento térmico, éste consiste en precalentar la materia prima para posteriormente favorecer la digestión anaerobia.

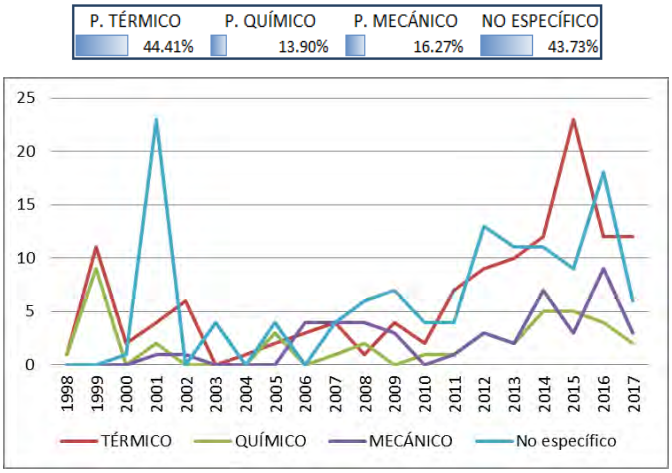


Fig. 5. Número de patentes que destacan y específican el tipo de pretratamiento que utilizan para producción de biometano por año.

C. Proceso

El biogás es un gas combustible que se genera por la biodegradación de materia orgánica desarrollada por microorganismos, principalmente por procesos de fermentación, paricularmente los de digestión anaerobia. Aunque desde 2006 han ido cobrando importancia los procesos de gasificación y pirólisis como alternativas tecnológicas "Fig.6"

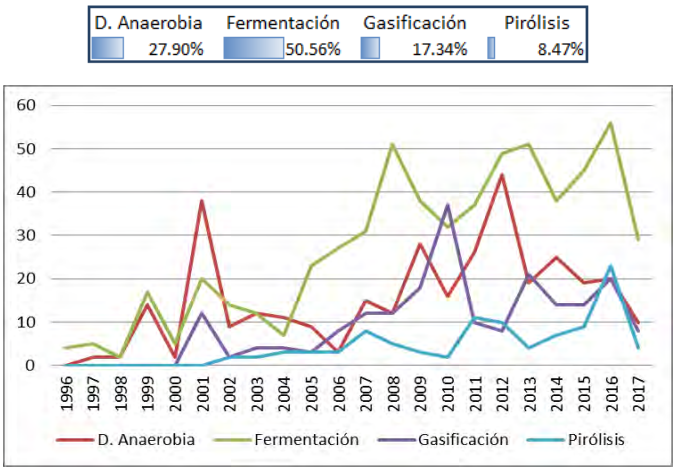


Fig. 6. Número de patentes que destacan y específican el tipo de proceso para la producción de biometano por año.

De las patentes idetificadas en este análisis, el 79.03% específican el proceso que se utiliza para producción biometano. En la "Fig. 6"., se observa cual ha sido el interés por diferentes procesos de producción de biocombustibles gaseosos a lo largo del tiempo. Los procesos digestión anaerobia y fermentación son los más comunes utilizados para la producción de biometano. Sin embargo, se identificaron documentos en los que, aunque el propósito es la producción de biometano, utilizan una combinación de procesos, en los que también obtienen otros gases, los cuales son separados y aprovechados de forma diferente.

D. Acondicionamiento

El biometano es un compuesto renovable y ya que su composición química es similar al gas natural, puede ser utilizado de forma similar; sin embargo, debe contar con ciertas características. Por lo anterior, en la mayor parte de los casos, después de la etapa de proceso, se requiere de una etapa de acondicionamiento o post- tratamiento de las corrientes gaseosas que resultan de los procesos de digestión anaerobia, para un mejor rendimiento energético, reducir los gases de combustión y de efecto invernadero.

De los documentos analizados en la base de datos, solo el 24.72% son tecnologías que se enfocan o resaltan el uso de un post-tratamiento o acondicionamiento para la producción de biometano con fines energéticos. El tipo de acondicionamiento más común que se destaca en las tecnologías analizadas consiste en la depuración de gases, siendo a su vez la depuración de dióxido de carbono (CO_2), sulfuro de hidrógeno (H_2S) y amonio los gases, acorde con la composición del biogás obtenido con mayor frecuencia. En segundo lugar, se encuentran los post-tratamientos no específicos, es decir, 31.91% de las patentes resaltan el uso de algún tipo de acondicionamiento o purificación pero no mencionan cual es exactamente. En menor porcentaje encontramos el secado y la separación de gases. Por un lado, el secado es útil para aprovechar los efluentes como fertilizantes o composta; por el

otro lado, la separación de gases es utilizada para obtener el mayor provecho de los diferentes gases obtenidos del proceso.

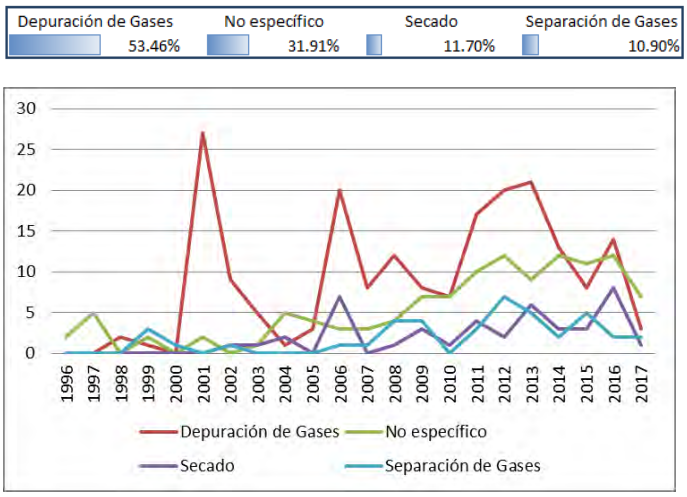


Fig. 7. Número de patentes que destacan y específican el tipo de energía producida a partir de biometano por año.

E. Producción de energía:

El proposito principal para la obtención de biometano con características determinadas es utilizarlo para la producción de energía. Los principales usos que tiene este biocombustible es para la producción de energía térmica, la producción de energía eléctrica y la cogeneración de energía. Para esta etapa se identificó que el 34.67% de las tecnologías analizadas resaltan y especifican el propósito de la producción de biometano. Se encontró que la producción de energía elétrica suele ser el uso más común, seguido por la producción de energía térmica y en tercer lugar por la cogeneración de energía.

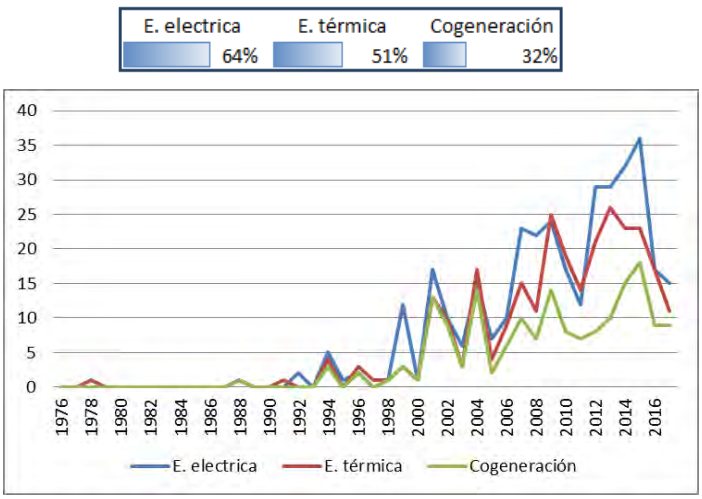


Fig. 8. Número de patentes que destacan y específican el tipo de energía producida a partir de biometano por año.

El biometano puede ser utilizado para la generación de energía eléctrica mediante turbinas o plantas generadoras a gas, en la "Fig.8" se observa que a lo largo de los años se ha mantenido el interés en tecnologías enfocadas a su producción para la generación de energía eléctrica, e incluso en los últimos años ha incrementado dicho interés. Además, se identifica que en las tecnologías de los últimos años aún destacan entre los usos principales la producción de calor; a pesar de que ya hay otras fuentes de energía; los sistemas pequeños de biogás pueden proporcionar energía calórica para actividades básicas como cocinar y calentar agua, e incluso para la iluminación.

V. Conclusiones

El análisis de trayectorias tecnológicas realizado muestra que el número de patentes relacionadas al tema de producción de biogás creció de forma importante durante el periodo de 2006 a 2014, que coincide con un periodo de altos precios del petroleo y sus derivados y el apogeo del discurso sobre el cambio climático que logra el acuerdo de Paris (COP21-2015).

El análisis por etapa de proceso muestra que las tecnologías patentadas en el periodo 1977-2018 han estado relacionadas principalmente a la descripción y apropiación de invenciones incrementales basadas en la diversificación de las materias primas y las condiciones de proceso de fermentación adecuadas para hacer mas eficiente los procesos de producción de metano a partir de la biomasa elegida. Desde 2005 se observa un desarrollo en las trayectorias tecnológicas sobre gasificación y pirolisis para la obtención de biogás, de los cuales ya se cuenta con algunos prototipos a escala semi-industrial e industrial.

Cabe señalar que la tendencia de crecimiento en el periodo 1995-2018 en el número de solicitudes de patentes registradas a nivel global es una constante en diversas tecnologías. Este fenómeno ha sido fomentado a nivel nacional por la valoración en indicadores económicos (competitividad; ciencia, tecnología e innovación, etc.) por lo que se establecieron políticas públicas que fortalecieron el desarrollo de sistemas de propiedad intelectual y la mayor participación de la sociedad en el uso de este tipo de derechos. [15]

Agradecimientos

Trabajo realizado con el apoyo del Fondo Sectorial CONACYT-SENER-Sustentabilidad Energética, Clúster Biocombustibles Gaseosos 247006.

Referencias

[1] Koloski-Ostrow, A. (2015). The Archaeology of Sanitation in Roman Italy: Toilets, Sewers, and Water Systems. University of North Carolina Press. ISBN: 978-1-4696-2326-9

[2] An PG. (2004) Constructing and dismantling frameworks of disease etiology: the rise and fall of sewer gas in America, 1870-1910. Yale J Biol Med 2004; 77:75-100; PMID:15829149.

[3] Crook T. (2016) Danger in the Drains: Sewer Gas, Sewerage Systems and the Home, 1850–1900. In: Crook T., Esbester M. (eds) Governing Risks in Modern Britain. Palgrave Macmillan, London, DOI: 10.1057/978-1-137-46745-4_5

[4] Ferrie JE (2013) Remnants of Sewer Gas, *International Journal of Epidemiology*, Volume 42, Issue 6, December 2013, Pages 1589–1593, DOI:10.1093/ije/dyt241

[5] Everett RJ (1872), Improving in purifying illuminating-gas and utilizing wastes therefrom, US patent 4998, dated July 23 1872. https://patents.google.com/patent/USRE4998E/

[6] Carter Ramsden, J. (1874), Improvement in boiler-furnaces, US 158310 https://patents.google.com/patent/US158310A/

[7] IEA (2018) Country Reports Summary 2017, Task 37, Edited by Anton Fagerström, Energiforsk (Sweden), and Jerry D Murphy, ISBN 978-1-910154-50-2 Published by IEA Bioenergy

[8] Beil M., Beyrich W., (2013) Biogas upgrading to biomethane, in Wellinger, Murphy & Baxter, The Biogas Handbook, Woodhead Publishing. Pages 342-377, ISBN 9780857094988, https://doi.org/10.1533/9780857097415.3.342.

[9] Raven R.P.J.M., Geels F.W., (2010) Socio-cognitive evolution in niche development: Comparative analysis of biogas development in Denmark and the Netherlands (1973–2004), Technovation, Volume 30, Issue 2, February 2010, Pages 87-99.

[10] . Montingelli M.E, Tedesco S., Olabi A.G., (2015) Biogas production from algal biomass: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 43, Pages 961-972, ISSN 1364-0321, https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.052.

[11] COP21 (2015) https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_es

[12] G. Dosi, (1982) Technological paradigms and technological trajectories, Research policy, 1982, V. 11, pags 147-162.

[13] Verspagen B. (2007), Mapping technological trajectories as patent citation networks: A study on the history of fuel cell research, Advances in Complex Systems, Vol. 10, No.1, p.93-115.

[14] Barrón-Pastor D., García-Calderón N., Méndez-Torres Y.P., y Luna-Segura M.L., (2016) Vigilancia tecnológica y análisis de trayectorias tecnológicas: Recuperación de agua de presas de jales para su reutilización en operaciones mineras. IPICYT A.C. ISBN: 978-607-96994-5-1.

[15] [15] Barrón-Pastor D., García-Calderón N., (2014) "Conceptos básicos de Gestión de Tecnología y Propiedad Intelectual para investigadores y emprendedores científico tecnológicos", ID4BIZ-(IPICYT, CICY, INECOL Y CINVESTAV). ISBN: 978-607-7823-26-1.

Recuperación de calor de gases de combustión de una MTG mediante una caldera convencional

Adriana Santamaria Padilla
Posgrado de Energía y Medio Ambiente
Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa
Ciudad de México, México
aspenergia@xanum.uam.mx

Hernando Romero-Paredes Rubio
Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica
Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa
Ciudad de México, México
hrp@xanum.uam.mx

***Resumen*— El objetivo de este trabajo es demostrar las ventajas de usar gases de escape de una micro-turbina de gas (MTG) para sustituir el aire necesario dentro de la cámara de combustión de una caldera. Se evaluó el desempeño de las MTG's C65 y AE100, y las calderas de la marca Cleaver Brooks 100 y 150 4WG empleando como combustible gas natural (GN) y gas licuado de petróleo (GLP). Debido a que los gases de escape de una MTG tienen un elevado exceso de aire, se pueden usar para alimentar el aire necesario dentro del quemador de una caldera y generar vapor a 10 bar saturado. Este trabajo evalúa el uso de esos gases y los efectos del cambio del gasto másico en el interior de los tubos de una caldera pirotubular, el coeficiente de transferencia de calor por convección interno y la cantidad de ahorro de energía que puede ser obtenido. Se desarrolló un modelo de análisis termodinámico para conocer el comportamiento de la caldera cuando los gases de escape se utilizan como aire para el proceso de combustión. Se evaluó el coeficiente de derrateo de la turbina C65 y AE100. Se obtuvo que, por cada 500 metros sobre el nivel del mar, la potencia generada disminuye 6.2 y 6.5% así como por cada 5 °C de aumento en la temperatura de aire de alimentación, la potencia disminuye 3.8 y 4.7% respectivamente. Mientras tanto, cuando los gases de escape de la MTG se suministran a la caldera, se tiene un ahorro promedio en el consumo de combustible del 10%. Derivado de que los gases de escape de la MTG tienen menor cantidad de oxígeno que el aire, el gasto másico que se suministra a la caldera se incrementa y por consecuencia el régimen de flujo cambia considerablemente. Con estos fenómenos, el coeficiente de transferencia de calor por convección es más alto que al operar la caldera de forma convencional. Se encontró que este coeficiente aumenta entre un 15-20% dependiendo del combustible utilizado (GN o GLP), y un incremento promedio en la eficiencia global del sistema en 7.38 puntos porcentuales con respecto al sistema original**

Keywords*— *Micro-cogeneración, caldera de vapor convencional, micro-turbina de gas, coeficiente convectivo de transferencia de calor.

I. Introducción

El uso desmesurado de los combustibles fósiles y el uso ineficiente de la energía ha provocado que las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) se incrementen, lo que genera un aumento en la temperatura media del planeta. Entre 1880 y 2012, la temperatura anual global tuvo un incremento de 0.85°C con respecto al promedio del periodo de 1961-1990 [1]. Al fenómeno de incremento global de temperatura se le conoce como calentamiento global y este puede ser de origen natural y antropogénico, como consecuencia de éste se tiene la existencia del cambio climático.

Las emisiones de GEI están estrechamente vinculadas a la actividad económica en los diferentes sectores industriales, comerciales y de servicios del país, que se refleja en la contribución de cada sector de la sociedad a las emisiones nacionales. En la Fig. 1 se muestra que el sector transporte aporta el 24.9% seguido de la industria con un 23.2%, y la generación de electricidad con un 18%, como los principales emisores de GEI [2].

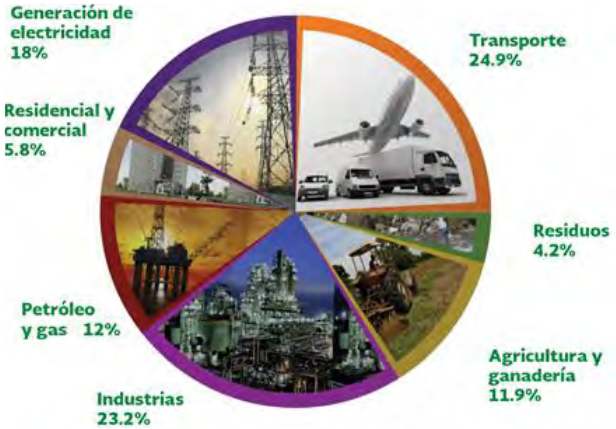


Fig. 1.- Generación de CO2 equivalente en México por cada sector

De ahí que es de suma importancia hacer uso de los combustibles fósiles con la mayor eficiencia. Aunque los sistemas de cogeneración son en general muy eficientes, éstos no están muy difundidos en México, pese a que en el pasado ha habido programas para su difusión e implementación. De acuerdo con la Ley de transición energética, artículo 3, fracción VI, publicada en el diario oficial de la federación el 24 de diciembre de 2015 [3] se entiende por cogeneración eficiente a la:

I. Producción de energía eléctrica conjuntamente con vapor u otro tipo de energía térmica secundaria, o ambas.

II. Producción directa o indirecta de energía eléctrica a partir de energía térmica no aprovechada en los procesos de que se trate.

III. Producción directa o indirecta de energía eléctrica utilizando combustibles producidos en los procesos de que se trate.

Normalmente el empleo de los gases de una micro-turbina de gas (MTG) requiere de una caldera de recuperación de calor o en su caso su inyección directa a un sistema de enfriamiento por absorción. Sin embargo, se pueden hacer propuestas interesantes para reducir la inversión. De esta manera se puede emplear una caldera convencional que evitará la inversión de una caldera de recuperación de calor y aprovechar los gases de combustión de una MTG. Para ello es importante realizar un análisis de factibilidad de la implementación de un sistema continuo de aprovechamiento de esos gases debido a que vienen con un elevado exceso de aire y, en principio, no perturbarían el proceso de combustión convencional de una caldera. Bajo esta premisa se reduce el consumo de combustible, decrecen sustancialmente las emisiones de GEI y se reducen los costos de inversión y operación. Se debe por lo tanto conocer la magnitud de la alteración en el coeficiente de transferencia de calor interno en el haz de tubos.

II. Nomenclatura

Cp	calor específico; [kJ/kgk],	disp	disponible,
Ec	energía de combustible; [kW],	gc	gases de combustión,
h	coeficiente convectivo; [W/m^2°C],	Nom	nominal,
k	conductividad térmica; [W/m°C],	sic	isoentrópico del compresor,
$\dot{m}$	flujo másico; [kg/s],	sit	isoentrópico de la turbina,
Nt	número de tubos,	st	estequiométrica,
Nu	Nusselt,	sum	suministrado,
P	presión; [bar],	T	turbina,
Pr	Prandtl,	tu	tubos,
Q	calor; [kW],	th	térmica,
Qc	calor para calentar el combustible; [kW],	u	universal,
R	constante de los gases ideales; [kJ/kmolK],	vap	vapor,
Re	Reynolds,	*Letras griegas*	
RAC	relación aire combustible; [kgaire/kgcomb],	π	relación de compresión,
T	temperatura; [°C],	η	eficiencia; [%]
v	volumen específico; [m^3/kg],	ρ	densidad; [kg/m^3]
x	exceso de aire; [%],	*Abreviaturas*	
Sub índices		CC	cámara de combustión,
C	caldera,	CHP	combined heat and power,
comb	combustible,	GEI	gases de efecto invernadero,
comba	combustible-aire,	MM	masa molecular,
combtotal	combustible total,	PCI	poder calorífico inferior

III. Metodología

A. *Micro-turbina de gas (MTG)*

Las MTG's operan bajo un ciclo Brayton regenerativo (Fig. 2) para mejorar la eficiencia del equipo pre calentando el aire antes de entrar a la cámara de combustión. Tienen la capacidad de ser alimentadas por diferentes tipos de combustibles, los niveles de emisiones son bajos y tienen un gran potencial de recuperación de calor y pueden alcanzar eficiencias del 80% en cogeneración.

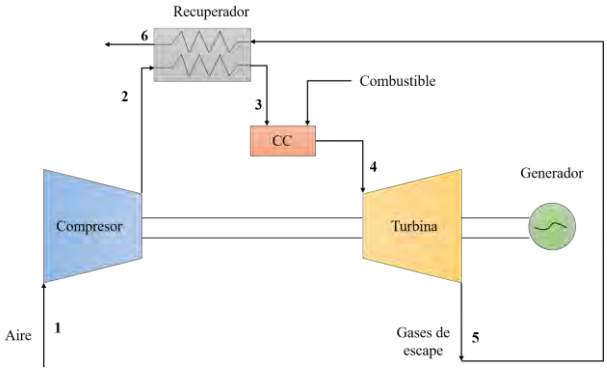


Fig. 2.- Diagrama esquemático de una MTG

Los gases de combustión de una MTG salen a altas temperaturas, alrededor de los 270 a 320 °C, dependiendo de la potencia de esta, los cuales en sistemas convencionales son mandados directamente a la atmósfera [4]. Razón por la cual es importante realizar un análisis de factibilidad de la implementación de un sistema continuo de aprovechamiento de los gases de combustión de una MTG en una caldera convencional que evitara la inversión de un recuperador de calor.

Las características de las turbinas por analizar son de la marca Capstone y Ansaldo Energía. En la Tabla 1 se muestran las especificaciones proporcionados por el fabricante [5, 6].

Tabla 1.- Especificaciones de las micro-turbinas de estudio.

Modelo	C65	AE100
Potencia nominal de salida [kW]	65	100
Rendimiento eléctrico [%]	29	30
Consumo de combustible [kW]	223	333
Caudal de gases de escape [kg/s]	0.49	0.80
Temperatura salida de gases[°C]	309	280
Calor disponible a 70 °C [kW]	120	192

El análisis se realizó usando como combustible gas natural (GN) y gas licuado de petróleo (GLP), con la composiciones mostradas en la Tabla 2, obteniéndose un PCI de 48,813 kJ/kg y 46,024 kJ/kg respectivamente[7].

Tabla 2.- Composición de los combustibles empelados.

	GN	GLP
Compuesto	*Porcentaje [%]*	
C_3H_8	0.5	30
C_4H_{10}	0.3	70
CH_4	94	-
C_2H_6	3	-
CO_2	1	-
N_2	1	-
C_5H_{12}	0.2	-

Se sabe que, para generar potencia mecánica a partir de la combustión de una mezcla de combustible y aire en determinadas condiciones de presión y temperatura las condiciones ambientales juegan un papel importante [8, 9]. El coeficiente de derrateo se calcula variando la presión como función de la altura SNM (de 0 a 3500 msnm, con intervalos de 500 m) y la temperatura (de 5 a 50°C, con intervalos de 5°C) [10]. Conocido el coeficiente de derratero de cada MTG, se puede conocer la cantidad de calor disponible por los gases de escape y así poder reducir el consumo de combustible al ser inyectados en una caldera convencional. En la Fig. 3 se muestra el diagrama esquemático del sistema de micro-cogeneración propuesto.

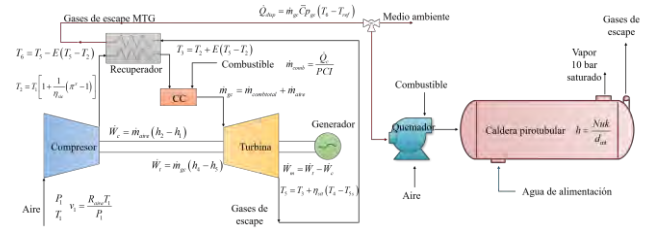


Fig. 3.- Diagrama esquemático del acoplamiento de gases de combustión de una micro-turbina de gas a una caldera pirotubular convencional

B. *Caldera*

Las calderas son equipos diseñados para transferir calor producido por combustión, o mediante electricidad, a un fluido determinado, genera y entrega vapor en la cantidad y calidad requeridas por el usuario final.

Las calderas pirotubulares (tubos de humo) son las más empleadas en la mayor parte de las plantas industriales, donde los gases calientes fluyen por el interior de los tubos que son sumergidos en agua dentro de un casco como se muestra en la Fig. 4. Las presiones operativas de diseño máximas son a 15 bar. La capacidad varía entre 10 y 800 BHP, equivalentes a producciones de vapor de 160 a 12,500 kg/h [11].

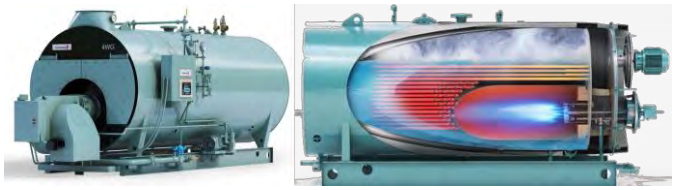


Fig. 4.- Caldera pirotubular (tubos de humo)

Para ello primero se necesita conocer el flujo de aire que requieren las calderas de estudio mostradas en la Tabla 3 y conocer si con las MTG's bajo estudio se pueden cubrir esas demandas de aire y sustituirlo, de tal forma que se evite una cantidad determinada de combustible [12]. Para ello se desarrolló la siguiente metodología [13, 14]:

Tabla 3.- Especificaciones caldera Cleaver Brooks de 4 pasos Wet-Back

BHP	100 4WG	150 4WG
Producción de vapor [kg/s] desde Y hasta 100°C	1564.89	2347.34
Potencia de la caldera [kW]	981.20	1471.51
Superficie de calentamiento (Fireside) [m^2]	46.45	69.68
Flujo de combustible [kg/s]	0.0245	0.0367
Diámetro del tubo [m]	0.0508	0.0508
Espesor del tubo [m]	0.00279	0.00279
Longitud de los tubos [m]	3.25	3.90
Numero de tubos en la caldera	72	100

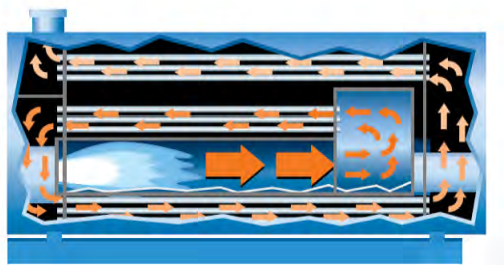


Fig. 5.- Diagrama esquemático de una caldera de 4 pasos Wet-Back

1. A partir de los datos del fabricante se obtiene la cantidad de vapor estándar disponible mediante:

$$\dot{Q}_{vap} = \dot{m}_{vapNom}\Delta h \tag{1}$$

Donde ese Δh está en función de las entalpias de condiciones de operación y ambientales, por lo tanto, al ser definidas para operar bajo nuevas condiciones se recalcula el flujo de vapor real con la siguiente ecuación:

$$\dot{m}_{vapReal} = \frac{\dot{m}_{vapNom}}{fe} \tag{2}$$

Donde: fe es el factor de evaporación.

2. Conocido el flujo de vapor real, se puede calcular el calor suministrado por el combustible:

$$\dot{Q}_{sum} = \frac{\dot{Q}_{vap}}{\eta} \tag{3}$$

3. Se calcula el flujo de combustible:

$$\dot{m}_{comb} = \frac{\dot{Q}_{sum}}{PCI} \tag{4}$$

4. Posteriormente el flujo de gases de combustión en función del exceso de aire, el cual varia de 0-25%, se determina usando (24).

$$\dot{m}_{gc} = \left(RAC_{real} + 1\right)\dot{m}_{comb} \tag{5}$$

5. Se obtiene el flujo de aire de la caldera de forma estequiométrica (x=0) y con exceso de aire (x≠0).

$$\dot{m}_{aire} = \dot{m}_{gc} - \dot{m}_{comb} \tag{6}$$

Conocidos estos flujos se puede calcular el coeficiente convectivo de los gases de combustión [14]:

- Usando (5), se obtiene el flujo de gases de combustión para cada tubo:

$$\dot{m}_{gc,tu} = \frac{\dot{m}_{gc}}{N_T} \tag{7}$$

- Se determina la velocidad de los gases por tubo:

$$v_{gc,tu} = \frac{\dot{V}_{gc,tu}}{\rho_{gc(\bar{T}_{gc})} A_{tu}} \tag{8}$$

Donde la densidad de los gases de combustión está en función de una temperatura promedio que llevan éstos según:

$$\bar{T}_{gc} = \frac{T_{Flama} - T_{prop,gc}}{2} \tag{9}$$

- Conocida la velocidad de los gases de combustión se determina el Reynolds:

$$\mathrm{Re} = \frac{v_{tu} d_{\mathrm{int}}}{\nu} \tag{10}$$

A partir del número de Reynolds se emplean correlaciones del número de Nusselt dependiendo del tipo de flujo obtenido (laminar, transitorio o turbulento). Con el número de Nusselt se obtiene el coeficiente convectivo buscado.

$$h_1 = \frac{Nuk}{D} \tag{11}$$

Donde el Nusselt se determina en función del régimen de flujo [14]:

Flujo turbulento: $Nu = 0.22\,\mathrm{Re}^{0.8}\,\mathrm{Pr}^{0.5}$ (12)

Flujo en transición: $$Nu = \frac{\left(f/2\right)\left(\mathrm{Re}-1000\right)\mathrm{Pr}}{1+12.7\sqrt{f/2}\left(\mathrm{Pr}^{2/3}-1\right)} \tag{13}$$

Donde: $f = \left(1.58\ln \mathrm{Re} - 3.28\right)^{-2}$

C. *Acoplamiento gases de combustión en una caldera convencional*

Para hacer el análisis del acoplamiento de los gases efluentes de una MTG a una caldera se necesita conocer su composición. Se obtiene usando (15) para cuando esta reacción se lleva a cabo con una cierta cantidad de kilo moles (Na_T) de combustible y un cierto exceso de aire. Con los datos de las MTG se conoce la cantidad de combustible con la que se alimentan y se puede calcular el número de Na_T alimentados. Con la ecuación (14) se conoce la masa molecular del combustible y se determina el número de Na_T .

$$Na_T = \frac{\dot{m}_{combT}}{MM_c} \tag{14}$$

$$\begin{aligned} &Na_T C_n H_m + \left(1+x_T\right)\left[Na_T\left(n+\frac{m}{4}\right)\left(O_2+3.76N_2\right)\right] \rightarrow Na_T nCO_2 + Na_T\frac{m}{2}H_2O + \\ &x_T Na_T\left(n+\frac{m}{4}\right)O_2 + \left(1+x_T\right)\left[Na_T\left(n+\frac{m}{4}\right)\right]3.76N_2 \end{aligned} \tag{15}$$

Conocida la composición de los gases de escape y el flujo de los mismos se puede calcular el calor disponible usando (16) y considerando el valor de T_{ref}= 25°C. Con la cantidad de calor por los gases de combustión y el calor requerido de la caldera usando (3), se calcula el nuevo flujo de combustible que requiere la caldera al introducir los gases de combustión a la misma usando (18).

$$\dot{Q}_{disp} = \dot{m}_{gc}\bar{C}p_{gc}\left(T_5 - T_{ref}\right) \tag{16}$$

$$\dot{Q}_{comb2} = \dot{Q}_{sum} - \dot{Q}_{gcT} \tag{17}$$

$$\dot{m}_{comb2} = \frac{\dot{Q}_{comb2}}{PCI} \tag{18}$$

Con este flujo de combustible de la caldera se calcula la cantidad de oxigeno que requiere de forma estequiométrica usando (19).

$$Na_C C_n H_m + \left[Na_C\left(n+\frac{m}{4}\right)\right]\left(O_2+3.76N_2\right) \rightarrow Na_C nCO_2 + Na_C\frac{m}{2}H_2O + \left[Na_C\left(n+\frac{m}{4}\right)\right]3.76N_2 \tag{19}$$

Empleando la composición de los gases provenientes de la MTG se realiza el balance de masa de la combustión, de suerte de conocer si existe exceso o deficiencia de oxigeno con esos gases:

$$\begin{aligned} &Na_C C_n H_m + Na_T nCO_2 + Na_T\frac{m}{2}H_2O + x_T Na_T\left(n+\frac{m}{4}\right)O_2 + \left(1+x_T\right)\left[Na_C\left(n+\frac{m}{4}\right)\right]3.76N_2 \\ &\rightarrow Na_T nCO_2 + Na_C nCO_2 + Na_T\frac{m}{2}H_2O + Na_C\frac{m}{2}H_2O + \alpha O_2 + \left(1+x_T\right)\left[Na_T\left(n+\frac{m}{4}\right)\right]3.76N_2 \end{aligned} \tag{20}$$

Donde: α<0 se tiene déficit de oxigeno

α=0 es estequiométrico

α>0 se tiene exceso de oxigeno

Tomando un valor de α<0 la ecuación de combustión queda:

$$\begin{aligned} &Na_C C_n H_m + Na_T nCO_2 + Na_T\frac{m}{2}H_2O + x_T Na_T\left(n+\frac{m}{4}\right)O_2 + \left(1+x_T\right)\left[Na_C\left(n+\frac{m}{4}\right)\right]3.76N_2 \\ &+\left(1+x_C\right)\left[\alpha\left(O_2+3.76N_2\right)\right] \rightarrow Na_T nCO_2 + Na_C nCO_2 + Na_T\frac{m}{2}H_2O + Na_C\frac{m}{2}H_2O + x_C\alpha O_2 \\ &+\left(1+x_T\right)\left[Na_T\left(n+\frac{m}{4}\right)\right]3.76N_2 + \left(1+x_C\right)\alpha 3.76N_2 \end{aligned} \tag{21}$$

La ecuación (21) se emplea para determinar el flujo de gases de combustión al variar el exceso de aire. Con estos flujos se determina el número de Reynolds, número de Nusselt y el coeficiente convectivo de transferencia de calor del lado de los gases. Además, para poder calcular estos parámetros se necesitan conocer las propiedades termo-físicas de los gases de combustión (viscosidad, conductividad térmica, capacidad calorífica y Prandtl) de forma convencional y con la inyección de los gases de la MTG.

La ecuación empírica de Wilke (22) se usa para obtener μ, la conductividad térmica se calcula mediante la ecuación de Eucken (23) y la Cp y Pr se calculan con las ecuaciones 24 y 25, respectivamente [16].

$$\mu_{mezcla} = \sum_{i=1}^{n}\frac{x_i\mu_i}{\sum_{j=1}^{n}x_j\phi_{ij}} \tag{22}$$

$$k_{mezcla} = \sum_{i=1}^{n}\frac{x_i k_i}{\sum_{j=1}^{n}x_j\phi_{ij}} \tag{23}$$

$$\bar{C}p_{mezcla} = \sum_{i=1}^{n}\bar{C}p_i\frac{x_i}{MM_i} \tag{24}$$

$$\mathrm{Pr} = \frac{\bar{C}p\mu}{k} \tag{25}$$

IV. Resultados

A. *Micro-turbina de gas*

En la Fig. 6, se muestra el comportamiento de la MTG C65 variando las condiciones atmosféricas (T, P), se observa que tiene un decremento en la potencia del 6.32% por cada 500 msnm y del 3.86% por cada 5°C que aumenta la temperatura [17]. En el caso de la MGT AE100, la disminución de la potencia es del 6,5% por cada 500 msnm y del 4,7% por cada 5 ° C que aumenta la temperatura (Fig. 7).

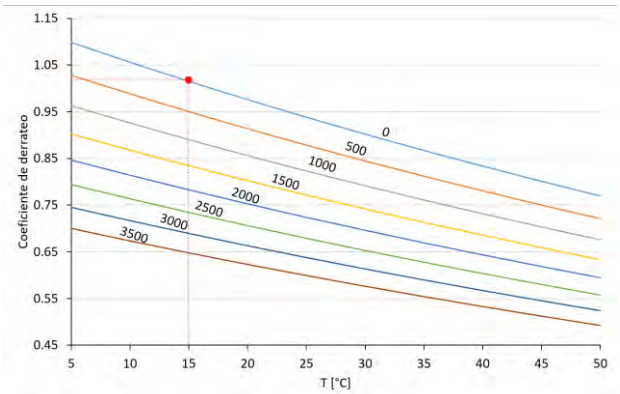


Fig. 6.- Derrateo micro-turbina Capstone C65

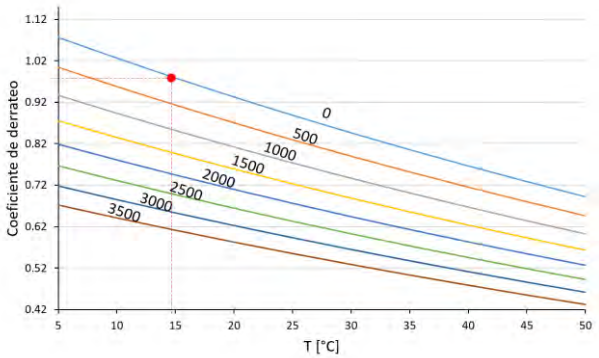


Fig. 7.- Derrateo micro-turbina Ansaldo Energía AE100

B. *Acoplamiento de gases de combustión en una calera convencional*

Una vez que se conoce la variación de flujo de gases en función del exceso de aire en la caldera operando de manera convencional o empleando los gases provenientes de la MTG (Fig. 8 y 9), se puede observar que el flujo de gases provenientes de la MTG es mayor al empleado convencionalmente al empleado por la caldera. Esta situación puede ser negativa si el régimen de operación se conserva laminar porque el coeficiente de transferencia de calor, en el caso limite, permanecería constante y por consiguiente la temperatura de los gases en la chimenea de la caldera se incrementaría. Para corroborar este proceso, se evalúa el coeficiente convectivo de transferencia de calor para ambos casos (Fig. 10 y 11). Se observa que el coeficiente convectivo de transferencia de calor es mayor cuando se suministran los gases efluentes de la MTG. No obstante, la diferencia se va reduciendo en la medida que se incrementa el exceso de aire. Es de notarse que una caldera que opera con gas natural difícilmente llegará a tener un exceso de aire mayor al 20%. De esta manera se demuestra la conveniencia del empleo de los gases de combustión de la MTG en una caldera convencional.

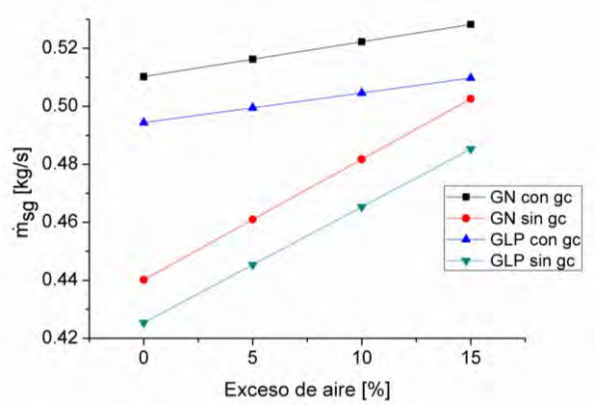


Fig. 8.- Flujo de gases de combustión en función del exceso de la MTG C65 usando GN y GLP

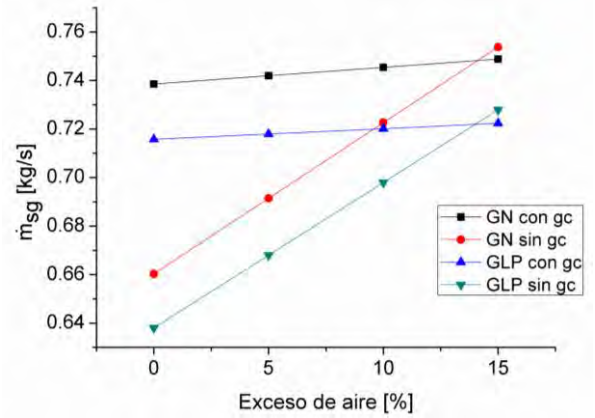


Fig. 9.- Flujo de gases de combustión en función del exceso de la MTG AE100 usando GN y GLP

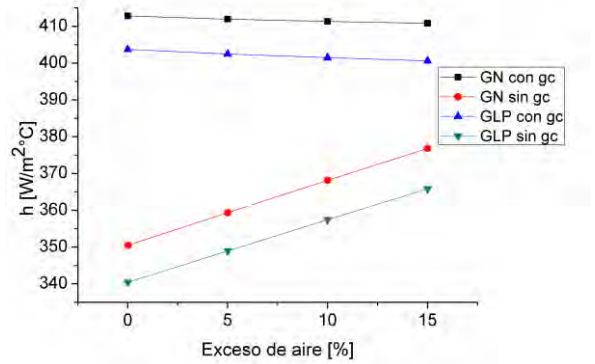


Fig. 10.- Coeficiente convectivo de transferencia de calor en función del exceso de aire de la MTG C65 usando GN y GLP

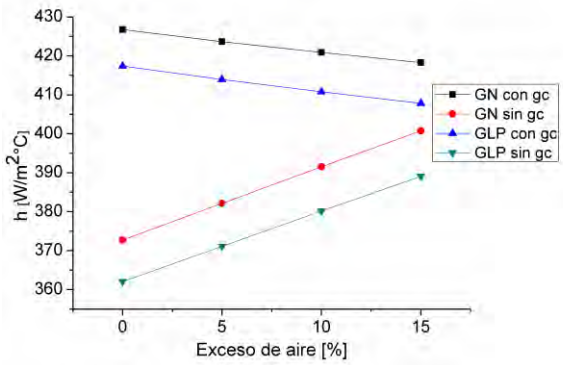


Fig. 11.- Coeficiente convectivo de transferencia de calor en función del exceso de aire de la MTG AE100 usando GN y GLP

La eficiencia global del sistema para estos casos particulares (C65- 100 4WG y AE100-150 4WG) se muestran en la Tabla 4. Comparados con la eficiencia global de forma convencional se tiene un incremento del 7.15% empleando la MTG C65 y del 7.62% con la AE100.

Tabla 4.- Eficiencias globales del sistema convencional vs micro-CHP

	Sistema Convencional		Sistema de micro-CHP	
	C65	***AE100***	***C65***	***AE100***
Potencia total útil [kW]	1027.70	1536.95	1027.70	1536.95
Potencia total suministrada [kW]	1332.81	2013.56	1219.74	1830.83
Eficiencia del sistema[%]	77.11	76.33	84.26	83.95

V. Conclusiones

Se determinó el coeficiente de derrateo para las MTG's C65 y AE100, se observa que se tiene un decremento en la potencia del 6.2% y 6.5% por cada 500 msnm y del 3.8% y 4.7% por cada 5°C que aumenta la temperatura promedio del medio ambiente respectivamente.

Una vez que se ubica la turbina bajo condiciones de operación real, a una temperatura y presión determinadas, que en este caso son las de la Ciudad de México, se evaluó el efecto que se tiene en el coeficiente convectivo de transferencia de calor del lado de los gases en la caldera, con el suministro de los gases de combustión provenientes de la MGT para sustituir una fracción del aire requerido para la combustión y generación de vapor. El ahorro de energía determinado en este trabajo equivale al 10% del combustible suministrado de forma convencional, a este ahorro hay que sumarle los beneficios que se obtienen con el incremento del coeficiente convectivo de transferencia de calor, que con un bajo exceso de aire (10%) se puede tener entre 15-20% de incremento en ese coeficiente dependiendo del combustible usado (GN o GLP).

Referencias

[1] IPCC, "Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change," p. 33, 2013.

[2] A. Bautista, M. Martínez, and G. Paredes, "Guía de Usuario Registro Nacional de Emisiones (RENE)," Manager, no. Julio, pp. 1–64, 2015.

[3] Cámara De Diputados Del H Congreso de la Unión, "LEY DE TRANSICIÓN ENERGÉTICA," pp. 1–40, 2015.

[4] Fenercom, "Microcogeneracion," p. 72, 2012.

[5] Capstone, "C65 & C65-ICHP MicroTurbine Natural Gas," Power, no. 4, pp. 9–10, 2017.

[6] Ansaldo Energia, "Micro gas turbines AE T100 Micro gas turbines AE T100," p. 10, 2016.

[7] SENER, "Lista de combustibles 2018 que se considerarán para identificar a los usuarios con un patrón de alto consumo, así como los factores para determinar las equivalencias en términos de barriles equivalentes de petróleo," 2018.

[8] J. L. H. Backman, "Microturbine systems for small combined heat and power (CHP) applications 7," vol. 1, 2011.

[9] F. Basrawi, T. Yamada, K. Nakanishi, and S. Naing, "Effect of ambient temperature on the performance of micro gas turbine with cogeneration system in cold region," Appl. Therm. Eng., vol. 31, no. 6–7, pp. 1058–1067, 2011.

[10] A. Santamaria and H. Romero-Paredes R., "Comparative analysis and evaluation of reciprocating engines and gas turbines used in cogeneration systems up to 50 MW," in 2017 IEEE 37th Central America and Panama Convention (CONCAPAN XXXVII), 2017, pp. 1–7.

[11] K. Rayaprolu, Boiler for Power and Process. 2009.

[12] C. Brooks, "15-100 HP Boilers Steam and Hot Water," p. 54, 2010.

[13] W. M. Rohsenow and J. R. Hartnett, Handbook of heat transfer, Third edit. 1998.

[14] N. Afgan and F. Schiünder, Heat Exchangers: Design and theory sourcebook. 1974.

[15] Kakac S., "Heat Exchangers, Selection, rating, and termal design", CRC Press, Thrid edition, 2012.

[16] R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, Fenômenos de Transporte, Segunda Edição. 2004.

[17] K. Thu, B. B. Saha, K. J. Chua, and T. D. Bui, "Thermodynamic analysis on the part-load performance of a microturbine system for micro/mini-CHP applications," Appl. Energy, vol. 178, pp. 600–608, 2016.

Design of a vertical axis wind turbine with sustainable materials, Part 2: CAD design and aerodynamic modelling of flow field and evaluation of stresses

Alejandro Roberto Tello Campos (Corresponding author)
Coordinación de Ingeniería Mecatrónica
Universidad Politécnica del Valle de México
Estado de México, México
atello1@yahoo.com

Sergio Rivera Cabrera and Alejandro Adolfo Sepúlveda Barrera
Coordinación de Ingeniería en Energía
Universidad Politécnica de Cuautitlan Izcalli
Estado de México, México
alejandro.sepulveda@upci.edu.mx,
Sergio.rivera@arvinger-tech.com

***Abstract*— Power from the wind is currently been extracted by using wind turbines. In this investigation a vertical axis wind turbine(VAWT) design has been considered. The BEM theory approach has been used to evaluate the power developed by the VAWT considering different wind velocities and different attack angles. The design considers a rotor and stator sections. The stator section been used to direct more efficiently the air flow. A CFD analysis is developed to refine the BEM theory approach. An attack angle of 15 degrees has found to be the optimal. Finally an structural analysis is performed to evaluate the effect of having a 4 blades VAWT design in reference to developed stresses, Two materials were considered for the analysis which were aluminum 1060 and balsa wood. Balsa wood appeared to be the best sustainable material in terms of deformations and stresses.**

Keywords—VAWT; BEM theory; CFD; attack angle; structural analysis.

I. INTRODUCTION

During the past 30 years an accelerated use of renewable sources has been proposed. Researchers have focused their attention to aerodynamic models ranging from BEM theory[1] to some other CFD models [2] or simplified analytical models[3]. The BEM theory models approach have demonstrated to be a useful engineering tool to obtain preliminary data concerning the pressure , torque coefficients and other critical parameters such as twist distributions and blade chords for a specified power output, number of blades, blade design profile and design wind velocity in horizontal axis wind turbines (HAWT). Others have used the potential flow theory to create simplified analytical models to evaluate different NACA profiles. Some other researchers[4] have used CFD approaches to evaluate aerodynamic forces developed and aerodynamic power and interspacing between horizontal axis wind turbines. In other CFD study investigators[2] have used 2D and 3D simulations in order to evaluate the torque coefficient, lift and drag coefficients while varying the rotational velocity of a VAWT. It was considered a VAWT with a helical blading and varying the twist angles. A static analysis was performed with 10° rigid rotations. The dynamic behaviour was performed with a 60 RPM rotation of the blade. In this regard some improvements have been made through the use of CFD techniques as well as BEM theory evaluations.

This paper presents the results of applying the BEM theory methodology and CFD to a single blade of a VAWT. A curve of power versus angle of attack is been generated for different wind velocities. Also pressure contours and velocities are presented for evaluation of the optimum attack angle. Finally some results are described for the use of sustainable materials in the construction of the VAWT along with the generated stresses.

II. CAD MODEL

A. Multiblading cad model

The CAD model of the VAWT was developed on Solidworks™ considering the use of four blades for the rotor. The stator part considers the same configuration. Figure 1 and 2 shows the four blading rotor and stator.

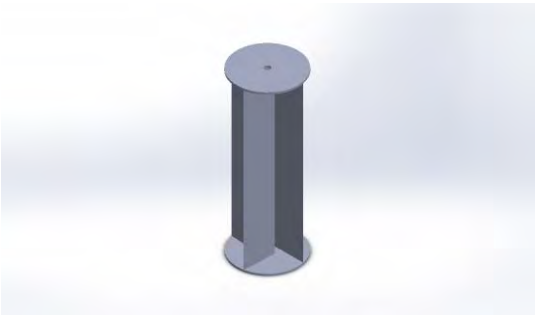


Figure 1 Four blading rotor(Source: author)

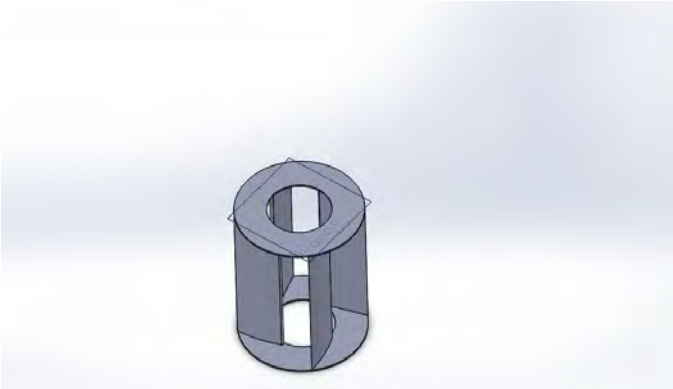


Figure 2 Four blading stator(Source: author)

III. Aerodynamic Modelling

A. BEM theory model

Considering the velocities involved in a blade of the VAWT (see Figure 3), [6] we have:

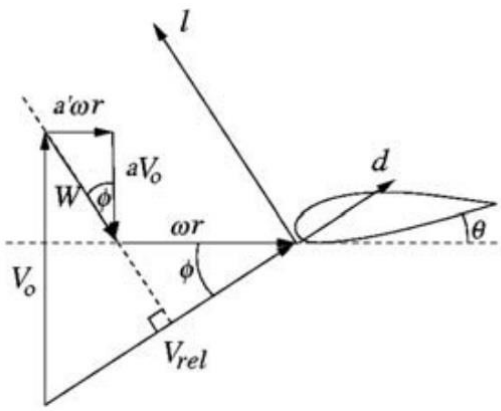


Figure 3 Velocities diagram (Source: Letcher)

Where aV_0 is the axial velocity component and $a'wr$ is the tangential velocity component of the reaction or induced velocity W which are in equilibrium with the aerodynamic loads represented by V_0. In this way the relative velocity can be established which represents the velocity of the wind with respect to the blade. Once this velocity is found the lift and drag forces l and d can be established according to the angle of attack θ.

In BEM theory, the aerodynamic loads and induced velocities are computed at each radial position along the blade. The torque generated is defined according to the following equation:

$$T = \rho AU(V_0 - U_1)$$

A is the area of the sectional wind turbine, ρ is the density of air, U is the velocity at the rotor plane and U_1 is the velocity in the wake.

The power generated is given by:

$$P = 2\rho a(1-a)^2 V_0^3 A$$

The induction factors a and a' are calculated according to:

$$a = 1/[1 + 4sin^2\varphi/(\sigma' c_l cos\varphi)]$$

$$a' = 1/[(4cos\varphi/(\sigma' c_l)) - 1]$$

Where $\varphi = \theta_p + \alpha$; θ_p being the pitch angle and α the angle of attack, $\sigma' = Bc/2\pi r$ being the solidity and c_l is the lift coefficient.

And the flow angle φ is derived by:

$$tan\varphi = V_0(1-a)/\omega r(1+a')$$

The BEM theory includes the following methodology:

1. It considers an unidimensional analysis of a single blade of the VAWT.
2. It considers the one dimensional continuity and momentum equations.
3. Guess the values of a and a'.
4. Calculate the flow angle φ.
5. Calculate the angle of attack and c_l and c_d.
6. Update values of a and a'.

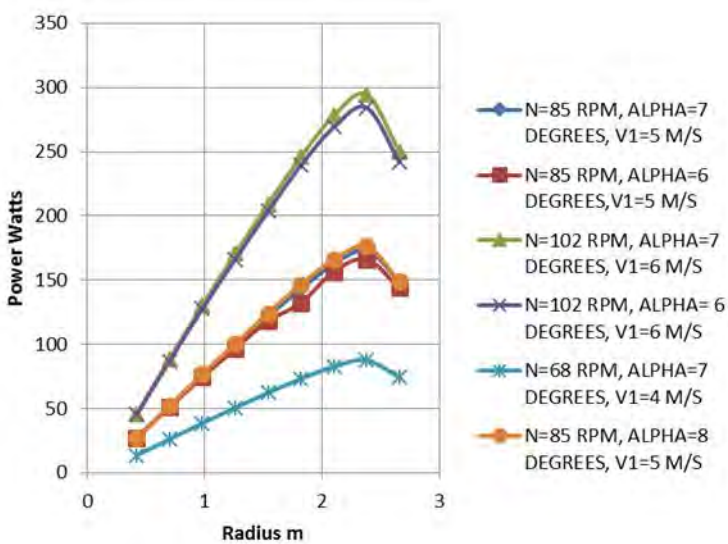


Figure 4 Power-radius curve

After applying the above mentioned theory, the results for torque and tangential force as a function of blade radius are shown for a VAWT with a blade radius of 3 m operating at different wind speeds and at different attack angles (see Figures4,5 and6) .

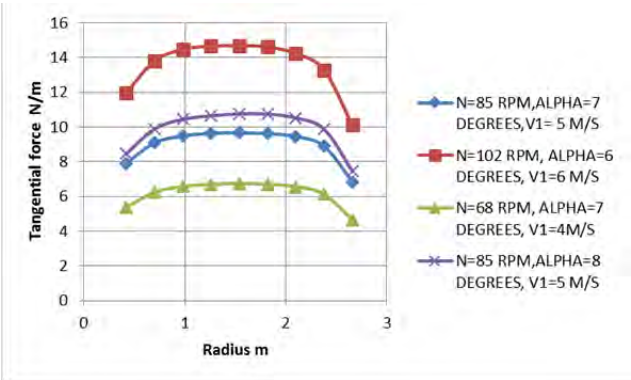


Figure 5 Tangential force-radius curve

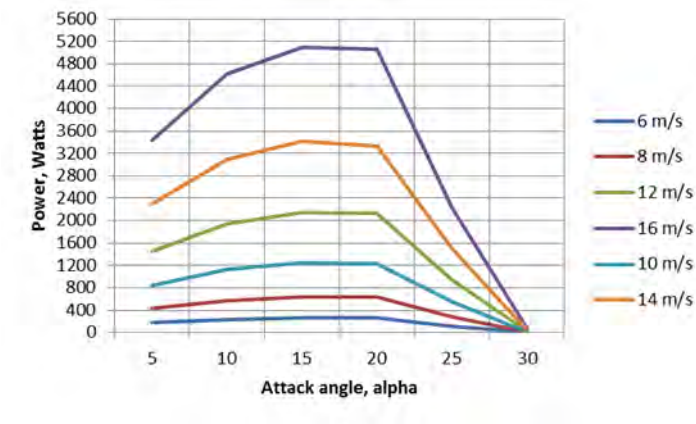


Figure 6 Power-alpha angle curve

B. CFD model

The CFD model is based on the solution of the so-called Navier-Stokes or momentum equation, the continuity equation and the $k-\varepsilon$ turbulence model equation for a compressible fluid which are shown as follows:

$$\rho(\mathbf{u}\cdot\nabla)\mathbf{u} = \nabla\cdot\left[-p\mathbf{I}+(\mu+\mu_T)\left(\nabla\mathbf{u}+(\nabla\mathbf{u})^T\right)-\frac{2}{3}(\mu+\mu_T)(\nabla\cdot\mathbf{u})\mathbf{I}-\frac{2}{3}\rho k\mathbf{I}\right]$$

$$\nabla\cdot(\rho\mathbf{u})=0$$

$$\rho(\mathbf{u}\cdot\nabla)k=\nabla\cdot\left[\left(\mu+\frac{\mu_T}{\sigma_k}\right)\nabla k\right]+P_k-\rho\epsilon$$

$$\rho(\mathbf{u}\cdot\nabla)\epsilon=\nabla\cdot\left[\left(\mu+\frac{\mu_T}{\sigma_\epsilon}\right)\nabla\epsilon\right]+C_{\epsilon1}\frac{\epsilon}{k}P_k-C_{\epsilon2}\rho\frac{\epsilon^2}{k},\quad \epsilon=\mathrm{ep}$$

$$\mu_T=\rho C_\mu\frac{k^2}{\epsilon}$$

$$P_k=\mu_T\left[\nabla\mathbf{u}:\left(\nabla\mathbf{u}+(\nabla\mathbf{u})^T\right)-\frac{2}{3}(\nabla\cdot\mathbf{u})^2\right]-\frac{2}{3}\rho k\nabla\cdot\mathbf{u}$$

It uses the COMSOL™ software which is a finite element program that uses specific form functions to discretize the region of study in a fine grid, assembles matrices that represent the value of the variables such as pressure, velocity,etc along with boundary conditions and perform an iterative process of solution.

In this case a single 2D blade characterizing the multiblading arrangement of the VAWT was defined in a rectangular box of 3x10 m. Wall function was used for all the solid surfaces of the box and blade. A fluid velocity, turbulent kinetic energy and turbulent dissipation were set at the inlet of the box. A zero pressure was defined at the outlet of the box. The converging criteria was set at 10^{-5} for all variables.

A inclined box was used in order to define the attack angle of the blade. The attack angle varies between 0 and 30 degrees. A fixed velocity of 10 m/s was used for the incoming air.

A line integral was used to evaluate the developed torque imposed on the static blade. The description of the integral is as follows:

$$T=\oint r\ x\ dF$$

Where: r is the radius to the center of rotation of the VAWT and

$$F=\oint p*ds$$

The resulting contours of velocity are shown in Figures 7 to 12 for 0,20 and 30 degrees angle of attack.

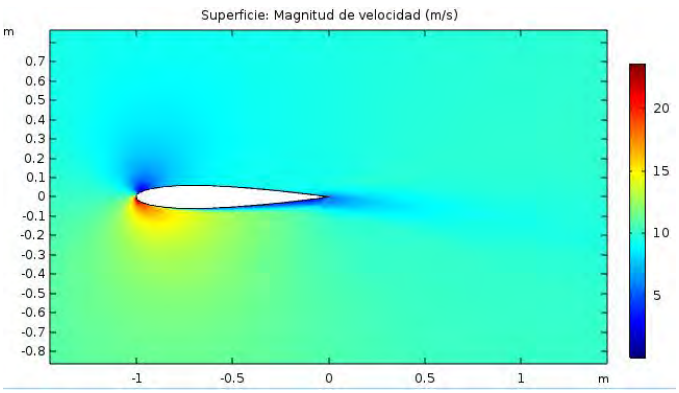


Figure 7 Velocity contour for 0 degrees angle of attack

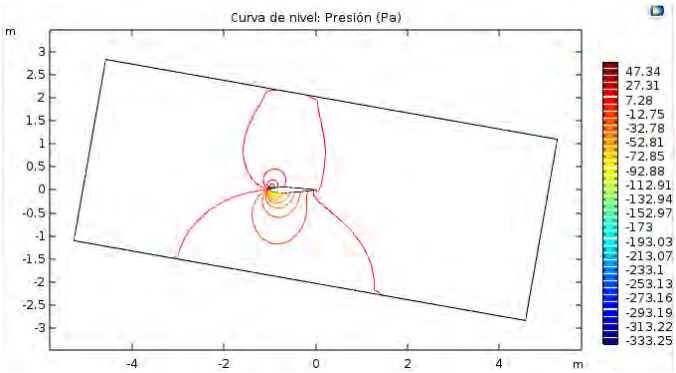


Figure 8 Pressure contour for 0 degrees angle of attack

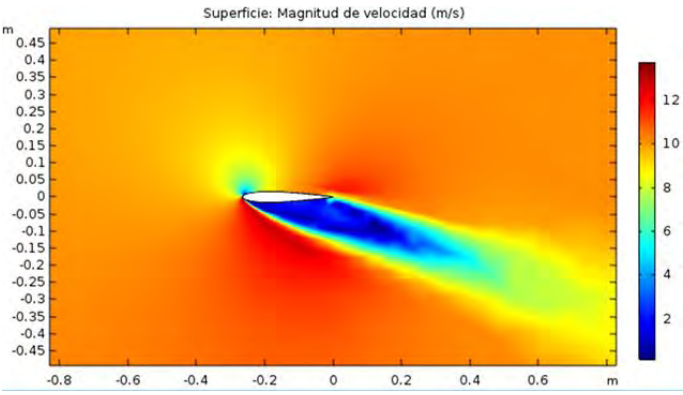


Figure 9 Velocity contour for 20 degrees angle of attack

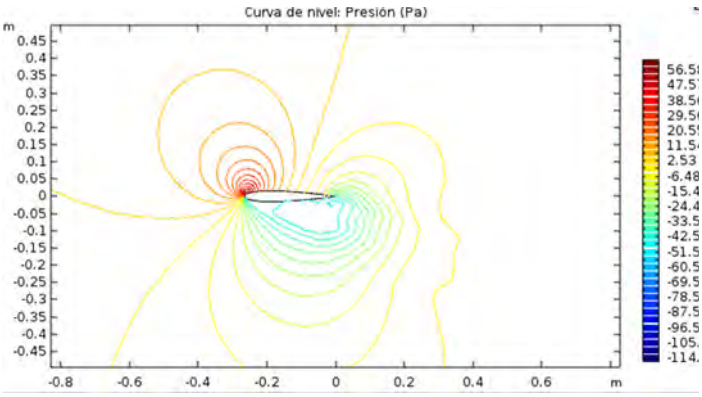


Figure 10 Pressure contour for 20 degrees angle of attack

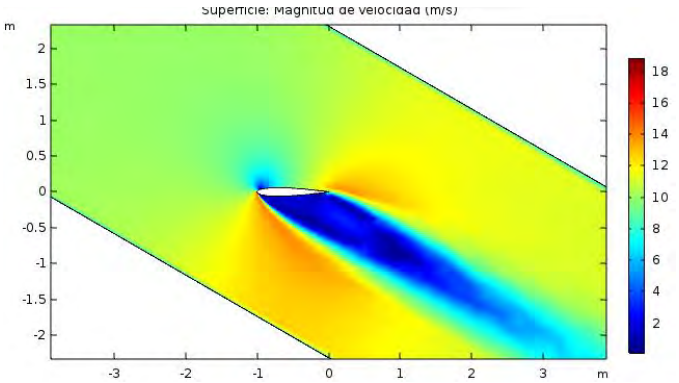


Figure 11 Velocity contour for a 30 degrees angle of attack

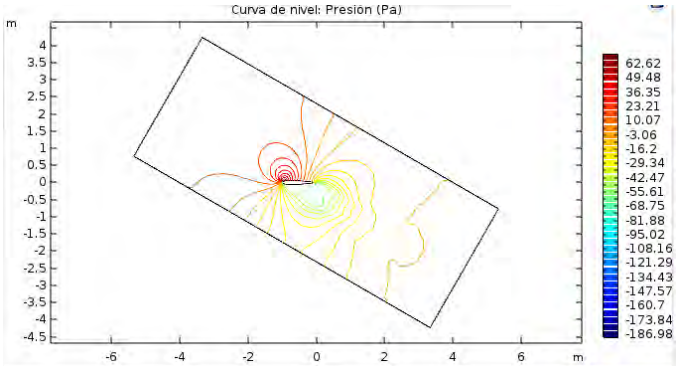


Figure 12 Pressure contour for a 30 degrees angle of attack

The a flow simulation was performed using the CAD rotor of the static VAWT considering a 10 m/s wind and a turbulence of 0.1% at the inlet and 101 kPa at the outlet of a wind tunnel.

The pressure and velocities contours are shown in Figures 13 and 14.

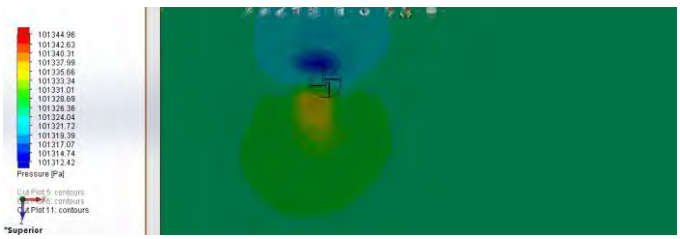


Figure 13 Pressure contour of the VAWT rotor

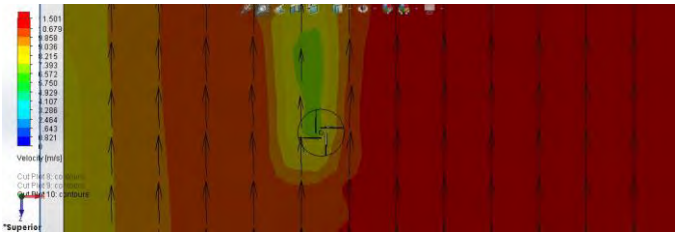


Figure 14 Velocities contour of the VAWT rotor

IV. STRUCTURAL ANALYSIS OF THE VAWT

A. Stress analysys

The CAD model of the rotor of the VAWT was used to perform stress analysis in Solidworks ™. The flow field computed in the previous flow analysis was used as an external force along with the gravity. Two materials were set for the rotor which were aluminum 1060 and balsa wood. The von misses stress, deformations and unit displacement contours were obtained(see Figures 15 to 20).

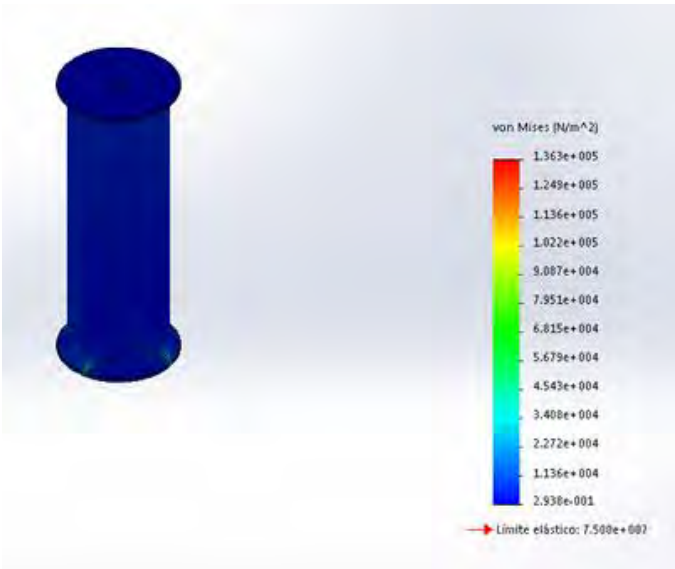


Figure 15 Von misses stresses for aluminum 1060

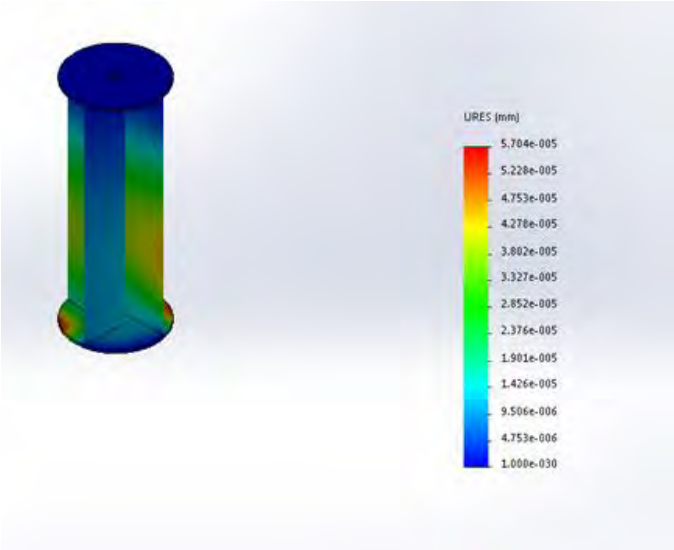


Figure 16 Deformations for aluminum 1060

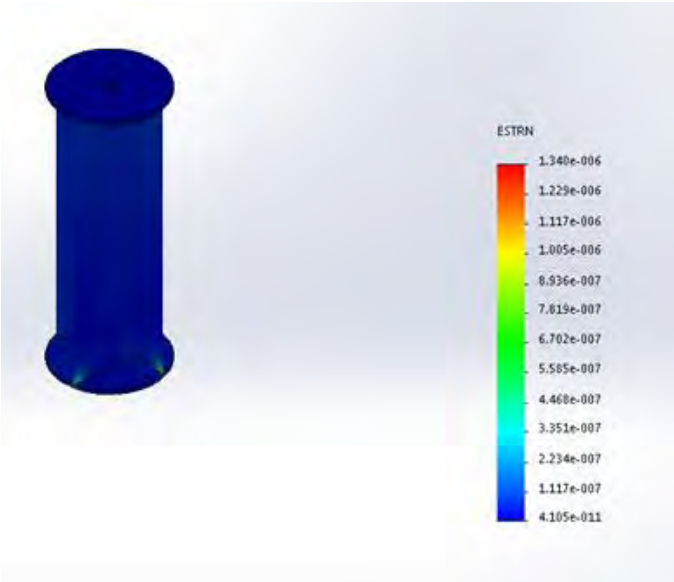


Figure 17 Unit displacements for aluminum 1060

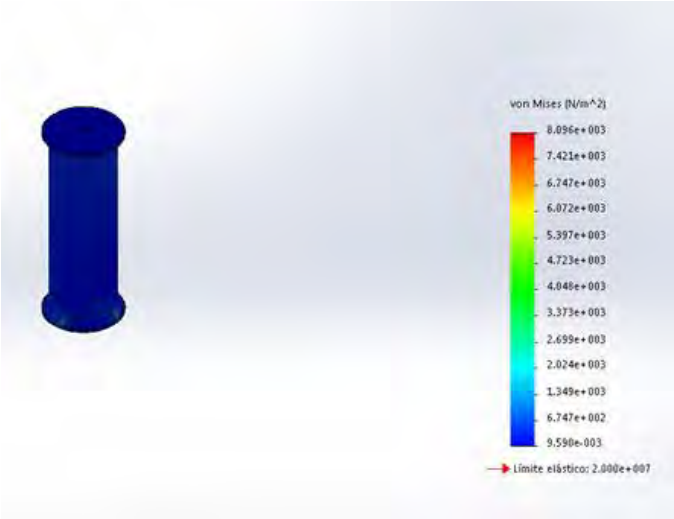


Figure 18 Von misses stress for balsa wood

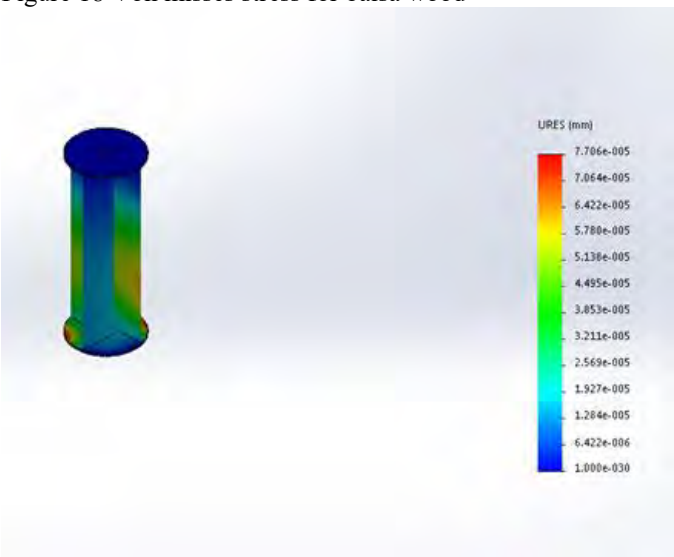


Figure 19 Deformations for balsa wood

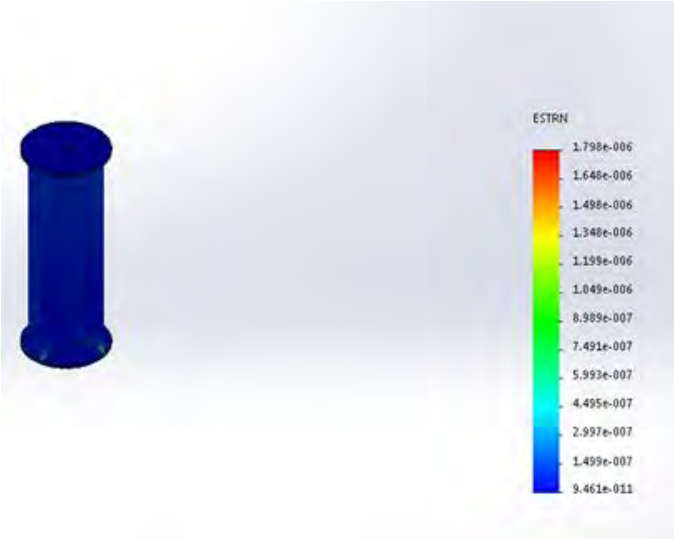


Figure 20 Unit displacements for balsa wood

According to the results, the best sustainable material for the VAWT was balsa wood. In this sense the computational results show the maximum displacements and stresses found in the rotor were 7.5 $x10^{-5}$ mm for the case of aluminum 1060 and $5.67x10^{4}$ N/m^2 and 5.7 $x10^{-5}$ mm and 7.95 $x10^{4}$ N/m^2 for balsa wood of a VAWT

REFERENCES

[1] A. Mulugeta, G. Aynekulu , "Aerodynamic Design of Horizontal Axis Wind Turbine Blades", FME Transactions vol 45, No. 4, pp. 647-661, 2017.

[2] A. Alaino, A. Esposito,A. Messineo, C. Orlando and D. Tumino, , "3 CFD Analysis of a Vertical Axis Wind Turbine", Energies, ISSN 1996-1073, 8, 2015, pp.3013-3033.

[3] P. Deglare, "Analytical Aerodynamic Simulation Tools for Vertical Axis Wind Trubines" ,Uppsala Dissertation, 2010.

[4] N. J. Choi, S.H. Nam,J.H Jeong and K.C. Kim, "CFD Study on Aerodynamic Power Output Changes with Inter-Turbine Spacing Variation for a 6 MW Offshore Wind Farm", Energies, ISSN 1996-1073, 2014, pp.7483-7498.

[5] Wind energy engineering, T.M. Letcher, 2017, Academic Press.

[6] Wind energy explained, J.F. Manwell,J.G. McGowan and A.L. Rogers, 2009, Wiley

Implementación de nanored doméstica de CD para satisfacer las necesidades de un hogar con electrodomésticos de alta eficiencia

M. A. Cordova Fajardo [a,b], E. S.Tututi Hernández [a]*
[a] Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Ciudad Universitaria, 58030, Morelia, Michoacán, México.
[b] Departamento Ciencias Básicas, Instituto Tecnológico de Lázaro Cárdenas, Cd. Lázaro Cárdenas, 60950, Michoacán, México.
*kordov@hotmail.com, tututi@umich.mx

***Resumen*— Las nuevas tecnologías sobre energías renovables han propiciado la creación de sistemas eléctricos distribuidos, dando origen a las llamadas microredes y nanoredes. Estas tecnologías ofrecen una mayor eficiencia en la transmisión y distribución de la energía eléctrica, al generar la energía cerca de los centros de consumo. Se han realizado esfuerzos para incrementar la eficiencia en el consumo, con el uso de Electrodomésticos de Alta Eficiencia (EAE) en el sector doméstico. La utilización de Corriente Directa (CD) en el hogar representa una gran ventaja, al disminuir las etapas de conversión de energía CD- Corriente Alterna (CA), evita pérdidas por transmisión, elimina el costo de un inversor de CD-CA y consumos parásitos o "Stand by". Sin embargo, no existen en el mercado local EAE diseñados para su operación en el régimen de CD, aun cuando dichos electrodomésticos funcionen internamente con CD. En este trabajo, se presenta la configuración de una nanored doméstica de CD compuesta por un sector de generación de energía por medio de paneles solares y la incorporación y medición de consumo de EAE sin modificación alguna, que se encuentran en el mercado local para satisfacer las necesidades del hogar, por ejemplo, la preparación y cocción de alimentos, iluminación (focos led y fluorescentes), entretenimiento y comunicación (modem, Tv, cargador de celular, Lap Top…), logrando con ello reducir el costo de adquirir electrodomésticos restringidos a sectores como el automotriz, camping o embarcaciones marítimas; por lo que el usuario tendrá un respaldo en refacciones en caso de averías.**

Keywords*— *Nanored doméstica; Corriente directa; Electrodoméstico; Panel fotovoltaico.

I. *Introducción*

El actual sistema eléctrico público mexicano corresponde a un sistema eléctrico clásico que se encuentra altamente centralizado. Con la mayor parte de su sector de generación de energía está asociada a problemas ambientales y a una pobre eficiencia energética [1]; así como al incremento del nivel de emisiones de gases de invernadero y el agotamiento de las reservas de combustible fósil debido a su consumo [2]. Esto representa un riesgo para la estabilidad y continuidad del sistema eléctrico, con la posibilidad de colapso total o parcial, debido a que la carga puede superar la capacidad de diseño [3]. Para incrementar la confiabilidad y la estabilidad del sistema eléctrico, se han realizado esfuerzos para incorporar los nuevos desarrollos en tecnologías de energía renovables logrando sistemas eléctricos distribuidos [4]. Esto ha propiciado la creación de microredes y nanoredes que se caracterizan por estar formadas por un sector de generación de energía (generalmente formado por fuentes de energía renovable), sistema de distribución, el sector de cargas y el sistema de control y monitoreo.

Historicamente, los sistemas eléctricos de potencia han sido dominados por el regimen de Corriente Alterna (CA) [5], sin embargo el desarrollo en la electronica de potencia ha faciltado el camino para la utilización de Corriente Directa (CD) en dichos sistemas, al grado que la gran mayoria de los Electrodomésticos de Alta Eficiencia (EAE) que existen en el mercado local operan internamente con CD [6] de manera economica, eficiente y segura. Con respecto a las nanoredes de CD, las configuraciones propuestas varian de rangos de voltaje desde los 12 hasta 380 VCD sin llegar hasta el momento a una estandarización [7]. Mientras que una configuración tipo isla, el elemento crítico desde el aspecto técnico como económico, es el inversor de corriente CD-CA, ya que una sobrecarga interrumpería el servicio, de otra manera se debe de incrementar el costo económico en adquirir un inversor de mayor capacidad.

La ventaja principal del sistema eléctrico en el régimen de CA ha sido la transmisión de energía a largas distancias de una manera fácil y económica. Sin embargo, prevalece la desventaja de pérdidas de energía en las etapas de transmisión y distribución así como en la conversión de energía de CA-CD [8]. Actualmente se está explorando la transmisión de largas distancia por medio de CD. El consumo de energía eléctrica en un hogar, se destina para satisfacer las necesidades como la iluminación, entretenimiento y comunicación, climatización, preparación y refrigeración de alimentos, entre otros, utilizando EAE diseñados para operar en el régimen de CA. La preparación de alimentos en el hogar está fuertemente relacionada con la dependencia de combustibles fósiles (gas LP) y raramente se contempla la utilización de energía eléctrica [9]. El objetivo de este trabajo es implementar una nanored doméstica de CD para satisfacer las necesidades del hogar con la incorporación de EAE disponibles en el mercado local para no incrementar el costo económico los cuales son diseñados para operar en CA. Sin embargo, debido a que su funcionamiento está basado en fuentes conmutadas, pueden operar en CD.

II. Descripción del sistema

Proponemos una nanored doméstica de CD (Fig. 1), conformada por un banco de 10 baterías en serie marca NorthStar modelo NSB 170FT, operando en un rango de voltaje de 100 a 140 VCD con un voltaje nominal de 120 VCD, el cual

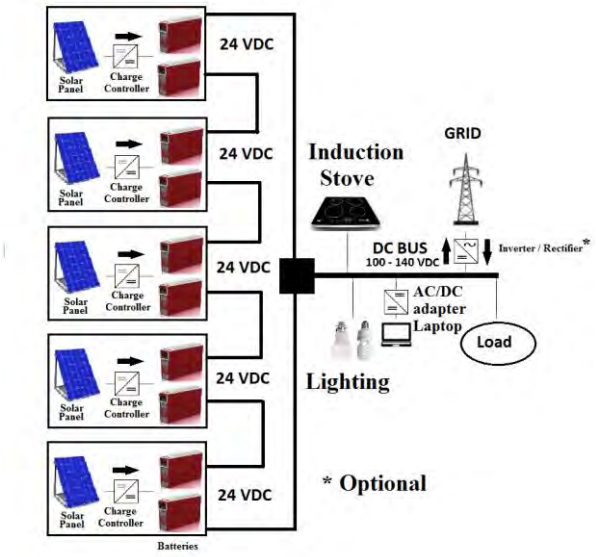


Fig. 1 Propuesta de Nanored doméstica de CD.

es alimentado por 5 paneles fotovoltaicos de 250 watts cada uno. Cada panel fotovoltaico alimenta 2 baterías por medio de un controlador de carga. Con respecto al cableado eléctrico, se utiliza el cableado convencional de una casa habitación siendo en promedio cable calibre 12 AWG. Esta configuración evita la utilización del inversor de corriente o de algún convertidor CD-CD para la transformación de los parámetros de voltaje en otra parte del sistema eléctrico o instalación eléctrica. Se tiene la opción de interconexión bidireccional al sistema eléctrico público, optamos por la conexión al sistema eléctrico solo para el consumo de energía por medio de un cargador de batería 120 VAC – 120 VCD, en las temporadas de lluvias [10].

Los EAE diseñados para operar en CD disponibles en el mercado local están restringidos a sectores como el automotriz, el camping o embarcaciones marítimas [7]; por lo que el adquirirlos son poco versátiles ya que no pueden operar en CA y con nulo o poco respaldo en servicio de refacciones en caso de averías o mantenimiento.

III. Incorporación de EAE en Nanored Domestica de CD

Los EAE que se identifican en el mercado local son entre otros focos led y fluorescentes, Televisores, modem, cargadores de celular, computadoras portátiles y estufas de inducción. También se pueden incorporar licuadoras, procesadores de alimentos para la preparación de alimentos y aspiradoras, estos últimos siempre y cuando estén compuestos por un motor eléctrico universal y su control de velocidad no sea por medio de SCR´s o TRIAC´s.

En la Fig. 2 se muestra la representación de un EAE diseñado para operar en CA, donde la primera etapa es rectificar 120 VCA-120VCD que se visualiza solo como una fuente de CD. El transistor "conmuta" entre encendido/apagado para reducir el voltaje interno en un rango de 12.0 a 3.3 VCD según se requiera. Esta es la clave que nos facilita la incorporación de los EAE y la selección del voltaje de la nanored doméstica de CD. Los

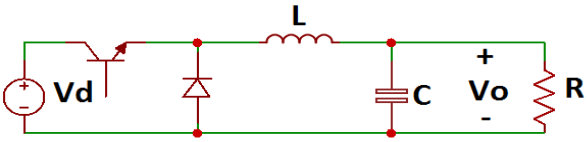


Fig. 3 Convertidor tipo Buck.

dispositivos para su alimentación no es necesario modificarlos para su operación, usando los convencionales para CA como lo son las clavijas, contactos, apagadores y socket en el caso de los focos.

Con respecto a protecciones eléctricas, existen protecciones termomagnéticas diseñadas para CD, sin embargo su tamaño es robusto y precio elevado con respecto a las protecciones termomagnéticas de CA.

IV. Metodología

Para determinar el comportamiento de los EAE se registra la corriente eléctrica operando tanto en CA como en CD, en su operación nominal y en estado "Stand by" (estado en el cual se encuentra alimentado del sistema sin estar funcionando). Para la operación en CD, se realiza la conexión del banco de baterías por medio de un cable 2x12 AWG al centro de carga de la casa habitación como se muestra en la Fig. 3. Los EAE disponibles en el mercado local elegidos bajo el criterio de funcionamiento de fuentes conmutadas o con motor eléctrico universal diseñados para CA incorporados a la nanored doméstica de CD son:

- Focos led marca Volteck 8 Watts 100-240 VCA 60 Hertz.
- TV marca LG 55 Watts 100-240 VCA 60 Hertz.
- Modem Marca Cisco 0.8 Amperes 100-240 VCA 60 Hertz.
- Estufa de inducción marca Sisolar 120 VCA, 60 Hertz, 3600 Watts.
- Licuadora marca Oster 120 VCA, 60 Hertz, 600 Watts.
- Reproductor DVD marca Philips 10 Watts 100-240 VCA 60 Hertz.

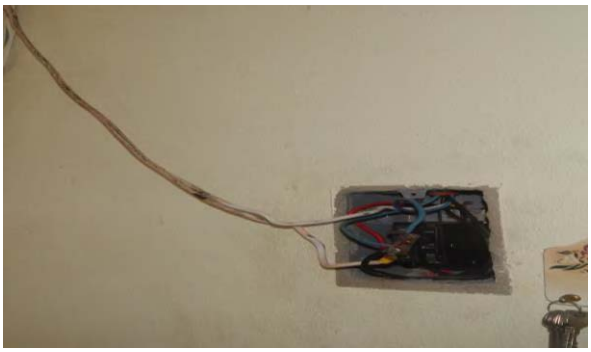


Fig. 2 Conexión del banco de baterías a vivienda.

- Lap Top marca Lenovo Modelo G505.
- Triturador de alimento 120 VCA, 60 Hertz, 175 Watts.

Es importante recalcar que ninguno de los EAE mencionados anteriormente fue modificado para su incorporación a la nanored doméstica de CD.

V. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En la Tabla 1 se muestra los registros de consumo de corriente eléctrica de algunos EAE, en la estufa de inducción se presenta una lectura de 10.8 Amperes, que corresponde a una sola hornilla a su máxima potencia de 1000 Watts. Resalta el consumo de energía eléctrica en CA en estado "Stand By" de la estufa de inducción. La operación nominal de la estufa de inducción en una potencia intermedia de la hornilla, se registra un consumo de 5.5 Amperes.

Tabla 1 Corriente eléctrica de EAE.

EAE	CA (Amperes)		CD (Amperes)	
	Encendido	*Stand By*	*Encendido*	*Stand By*
Laptop	0.30	0.01	0.30	0.00
Licuadora	2.40	0.00	2.70	0.00
Estufa de inducción	10.80	1.80	9.10	0.00
Triturador de alimentos	0.6	1.40 (al arranque)	0.6	1.20 (al arranque)

El consumo en Stand By que se registra de la estufa de inducción es debido a la presencia del capacitor cuya función es filtrar la emisiones electromagneticas a la red eléctrica. Este consumo es permanente siempre que se encuentre conectado al sistema eléctrico. El consumo en Stand By de la estufa de inducción es relativamente mayor con respecto a las otras cargas, por ejemplo, es tres veces mayor al consumo del triturador de alimento. Para la licuadora corresponde al 75 % del consumo. Notemos que en CD, en Stand By no se registra consumo de energía.

Fig. 4 Consumo de energía eléctrica en modo "Stand by" de estufa de inducción conectada a CA (1.8 Amperes).

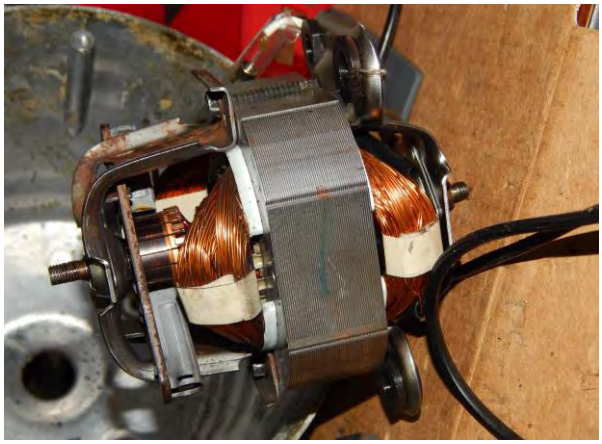


Fig. 5 Motor eléctrico universal de licuadora

VI. CONCLUSIONES

La incorporación de la estufa de inducción en una nanored doméstica de CD representa una disminución considerable en la dependencia hacia el Gas LP. La configuración de nanored doméstica de CD nos brinda la oportunidad de incorporar las tecnologías de energía renovables así como la utilización de EAE para una mayor eficiencia en el consumo y disminución en el costo económico, al no adquirir EAE exclusivos para CD. Se logra satisfacer diversas necesidades de un hogar mediante la nanored doméstica de CD. Sin embargo, las necesidades en refrigeración de alimentos, lavado de ropa y climatización, no pueden ser cubiertas de manera directa en este momento por las dificultades técnica intrínsecas de estos EAE, por contener dentro de sus componentes, elementos exclusivos de CA como los motores de inducción o control de velocidad por medio de SCR o TRIAC. Por lo que es necesario realizar las modificaciones pertinentes para su posible incorporación tanto en el régimen de CD como de CA. Ante el cambio de paradigma que representa las tecnologías de energía renovables, es necesario un cambio del estilo de vida por parte de los usuarios hacia una mayor conciencia de sus efectos sobre el entorno donde se desenvuelve.

REFERENCIAS

[1] F. Mumtaz and I. Safak Bayram, "Planning, operation and protection of Microgrids: An overview," *Energy Procedia,* vol. 107, pp. 94-100, 2017.

[2] C. Phurailatpam, B. Singh Rajpurohit and L. Wang, "Planning and optimization of autonomous DC microgrids for rural and urban applications in India," *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* 3 september 2017.

[3] G. AILee y W. Tschudi, «Edison Redux: 380 Vdc brings reliability and efficiency to sustainable data centers,» *IEEE,* pp. 50 - 59, 18 october 2012.

[4] N. Holjevac, T. Capuder y I. Kuzle, «Defining key parameters of economic and environmentally efficient residential microgrid operation,» *Energy Procedia,* pp. 999 - 1008, 2017.

[5] R. Y. Barazarte, «La batalla de las corrientes: Edison, Tesla y el nacimiento del sistema de potencia,» *Prisma Tecnologico,* vol. 4, nº 1, pp. 51, 53, 2013.

[6] H. Erteza Gelani, M. Nasir, F. Dastgeer y H. Hussain, «Efficiency comparison of alternating current (AC) and direct current (DC) distribution system at residential level with load characterization and daily load variation,» *Pakistan Academy of Sciences,* vol. 54, nº 2, pp. 111 - 118, 2017.

[7] S. Moussa, M. Jebali-Ben Ghorbal and I. Slama-Belkhodja, "DC voltage level choice in residential remote area," *The 9th international renewable energy congress (IREC 2018),* 2018.

[8] E. Rodriguez Diaz, J. C. Vasquez y J. M. Guerrero, «Potential energy savings by using direct current for residential applications: A danish household study case,» Nuremburg, Germany, 2017.

[9] M. Banerjee, R. Prasad, I. H. Rehman y B. Gill, «Induction stoves as an option for clean cooking in rural India,» *Energy policy,* vol. 88, pp. 159-167, 2016.

[10] M. Á. Cordova-Fajardo and E. S. Tututi Hernández, "Incorporating home appliances into a DC home nanogrid," *Journal of Physics: conference series,* vol. 1221, 2019.

Perspectivas de la Energía de Fusión Nuclear

G. Ramos
Instituto Politécnico Nacional
Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada
Unidad Querétaro
Querétaro, México
gramos@ipn.mx

M. Nieto-Pérez
Instituto Politécnico Nacional
Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada
Unidad Querétaro
Querétaro, México

H. Yee-Madeira
Instituto Politécnico Nacional
Escuela Superior de Física y Matemáticas
Unidad Profesional A.L.M., Zacatenco
Ciudad de México, México

***Resumen*—La energía de fusión nuclear, basada en la fusión de átomos ligeros de hidrógeno, es una fuente de energía que cumple bien con los criterios de sustentabilidad a largo plazo, ya que no produce emisiones a la atmósfera ni desechos radioactivos de largo plazo. La producción de energía eléctrica durante el presente siglo seguirá dominada por los combustibles fósiles, sin embargo la preocupación por el medioambiente y las restricciones que se impongan a las emisiones de CO_2 limitarán progresivamente a las fuentes de energía basadas en hidrocarburos o carbón. En el presenta artículo se detallan los retos que presenta el desarrollo de esta fuente de energía y los estudios que se han realizado para el caso de países industrializados, tomando como ejemplo a Europa, y países en desarrollo tomando como ejemplo la India. Se estima que el reemplazo de las tecnologías del carbón no se completará durante el siglo XXI y que hacia finales de siglo la fusión proveerá 30% de la energía en países industrializados y alrededor de 10% en países emergentes.**

***Palabras Clave*—Fusión Nuclear, Energía, Perspectivas**

I. Introducción

La visión de las perspectivas a largo plazo de las diversas fuentes de energía es diferente según cada autor. Algunos predicen que a finales del siglo XXI las fuentes renovables reemplazaran a las fósiles, otros que serán las nuevas tecnologías nucleares las que dominen [1], y por último también se predice que los combustibles fósiles seguirán dominando [2]. Las razones para promover una diversificación o un cambio en las fuentes de energía, especialmente la eléctrica son múltiples. Por un lado está la tendencia a reducir los gases de efecto invernadero por el calentamiento global. Algunos países requieren de una fuente de energía propia para no tener que importarla, porque eso los hace vulnerables. Independientemente de éstos, que son los argumentos más esgrimidos, quemar hidrocarburos en vez de emplearlos para producir materiales es una tontería. Muchos estudios solo contemplan energías fósiles y renovables, como en el caso de México [3], sin embargo, estudios más recientes incluyen las nuevas tecnologías nucleares [4]. Las razones para las diferentes visiones son múltiples, ya que en cada escenario diferentes autores ponderan, por ejemplo, la futura escasez de combustibles fósiles, de diferente manera.

Las posibilidades de la fusión nuclear de participar en la segunda mitad del siglo XXI en el mercado energético dependen de muchos factores. Muchos consideran que será una realidad para entonces, mientras otros son más escépticos.

G. Ramos agradece a COFAA y SIP Instituto Politécnico Nacional

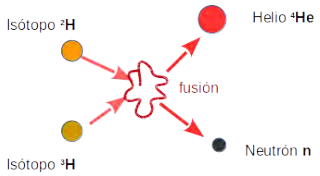


Fig. 1. Diagrama esquemático de la fusión de dos isótopos de Hidrógeno para producir Helio y un Neutron.

II. Retos de la Fusión Nuclear

En esta nueva tecnología nuclear se obtiene energía de la fusión de iones ligéros, como los isótopos de Hidrógeno.

La Fig. 1 esquematiza la fusión de los isótopos de Hidrógeno Deuterio (^{2}H) y Tritio (^{3}H) para formar un núcleo de Helio (^{4}He) y un Neutrón. La enorme energía desprendida en el proceso es transportada por los productos en forma de energía cinética.

La fusión nuclear tiene muchas ventajas sobre otras fuentes de energía: Es una fuente de energía intensiva (1 kg de combustible produce la misma energía que 11 toneladas de carbón), se puede operar las 24 horas y variar su potencia a voluntad, los combustibles primarios (Deuterio) se encuentran en forma abundante en la Tierra, no produce desechos radiológicos de consideración y no produce ninguna emisión a la atmósfera.

Para aprovechar este principio se han desarrollado varios conceptos de reactores, de los cuales el de confinamiento Magnético llamado ”Tokamak” es el que ha alcanzado la mayor madurez. Estos reactores en forma de toroide mantienen el plasma caliente en el centro del mismo empleando fuertes campos magnéticos generados mediante bobinas superconductoras, como se muestra esquemáticamente en la Fig.2. El plasma es calentado mediante microondas e inyección de neutrales hasta temperaturas del orden de 11 millones de grados centígrados. Solo bajo estas condiciones se obtienen tazas aceptables de eventos de fusión.

En 1994 en el reactor Experimental TFTR de Estados Unidos de América se obtuvo por primera vez en la historia

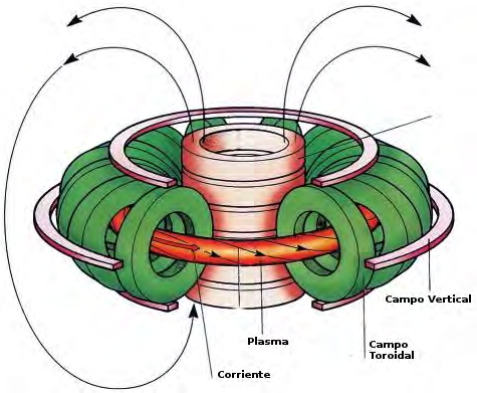


Fig. 2. Diagrama esquemático de un reactor tipo Tokamak mostrando las diferentes bobinas empleadas.

una potencia de fusión de 10,7 MW (el 20% de la energía requerida para el calentamiento, es decir Q=0.2). En el Tokamak JET de Reino Unido se obtuvo, tres años después, la energía récord de 24 MW (Q=0.67). A partir de esa fecha la comunidad internacional se ha concentrado en el desarrollo de un nuevo reactor llamado ITER [5] que produzca varias veces la energía requerida para su operación. ITER está diseñado para una Q=10. Para lograr este objetivo aún se tienen que superar los siguientes retos:

- Confinamiento Magnético

El confinamiento en un Tokamak se realiza empleando campos magnéticos intensos, del orden de varios Tesla. Incrementar la intensidad permitirá crear Tokamak más compactos.

- Barreras de Transporte

Para un plasma confinado magnéticamente el transporte de iones y neutrales hacia la pared del recipiente tiene que ser limitado, para reducir las pérdidas de energía y combustible. Actualmente se cuenta con la posibilidad de crear barreras térmicas que mejoran enormemente el confinamiento.

- Inestabilidades del Plasma

Este es un gran tema de la Física de Plasmas: poder controlar la aparición y evolución de inestabilidades del Plasma. Se están desarrollando nuevas estratégias para afrontar este desafío.

- Inyección de corriente

A diferencia de otros conceptos de reactores, en el Tokamak se requiere de una corriente de Plasma constante. En el pasado se generaba una corriente transitoria de una duración corta con un transformador central. En los últimos años se han generado varios mecanismos para producir esta corriente de forma continua.

- Materiales de la primera pared

Este es otro de los grandes temas de la Física de Plasmas moderna. Se requiere de materiales que puedan soportar grandes dosis de radiación, en especial de Neutrones, altas temperaturas y sin acumular combustible. Un material idóneo aun no se tiene, sin embargo, el uso de Tungsteno parece bastante satisfactorio.

Con todos estos retos por delante y con ITER aún en la fase de construcción, la comunidad científica considera que éstos reactores estarán ingresando a la red eléctrica a partir del año 2050 [5].

III. Perspectiva de la Fusión Nuclear en Países Industrializados: El caso de Europa

Esta perspectiva se elabora sobre la premisa de que la Fusión nuclear, en forma de Tokamak o de algún otro tipo de reactor, estará disponible en al segunda mitad del siglo XXI. En este estudio, para el caso europeo la base está formada por dos escenarios: el escenario base I es el de una región que tiene solo acceso a 15% del petróleo mundial con precios crecientes, que la energía nuclear de fisión nunca rebasará los niveles actuales, que ésta fuente se agotará hacia final del siglo, y que la demanda energética crece al ritmo del mercado [6]. El segundo escenario (escenario base II) contempla acceso solo al 10% del petróleo mundial, pero una racionalización en la demanda futura con un crecimiento más moderado de los precios.

En el escenario base I, tomando en cuenta la evolución de la demanda energética previa a 1990, la demanda total de energía se duplicará para fines del siglo XXI, debido principalmente al transporte.

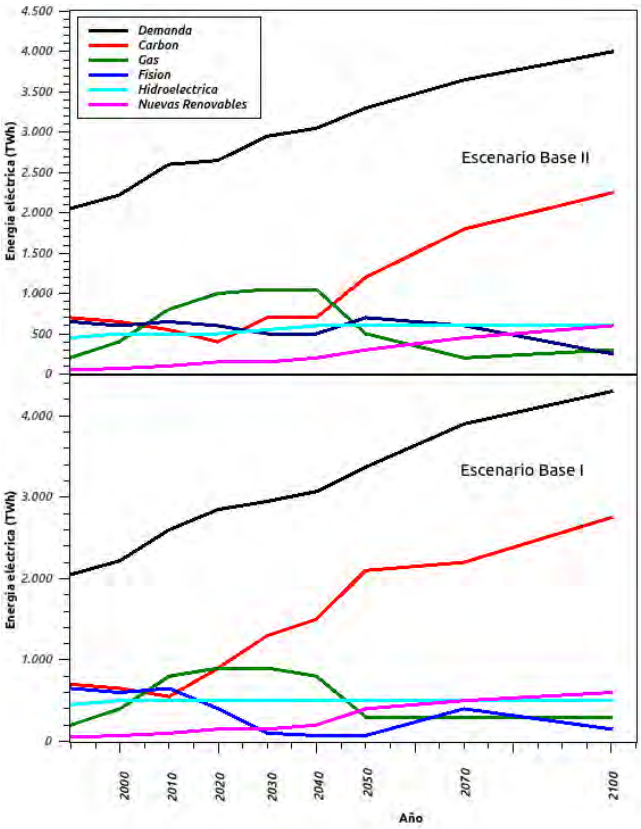


Fig. 3. Evolución de los escenarios base (gráfica realizada con información de la referencia [6])

En el escenario base II se prevé que, en el mismo período, la demanda total solo se incremente en un 50%, ya que se cuenta con que con la racionalización se obtendrá un incremento constante en la eficiencia. En ambos escenarios, la proporción de incremento de la energía eléctrica se duplica. La figura 3 muestra la evolución esperada de los escenarios base para Europa. Es importante notar que para el caso del petróleo se espera un incremento paulatino de los precios. El precio para el gas se espera que incremente paulatinamente hasta el año 2050, típicamente, cuando empiece a agotarse y el incremento del precio sea enorme. Otra consideración importante es que en estos escenarios base no se han limitado las emisiones de CO_2.

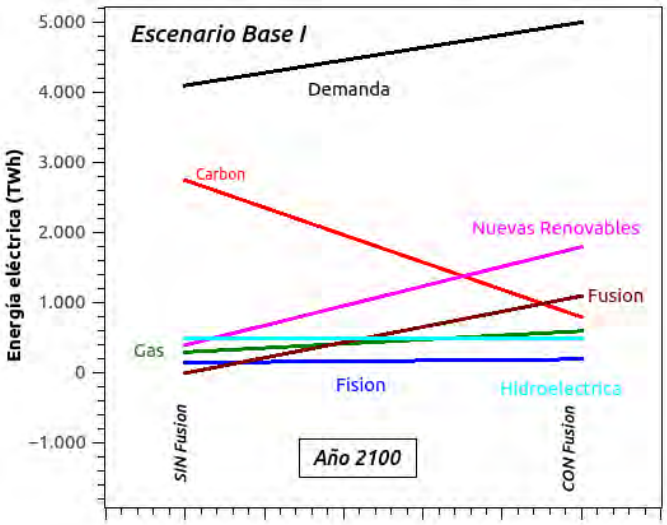


Fig. 4. Modificación de la mezcla energética para el ao 2100 incluyendo la Fusión en el escenario Base I. (gráfica realizada con datos de la referencia [6])

Los escenarios que consideran la Fusión Nuclear para 2100 presuponen una fuerte restricción del nivel de CO_2 en la atmósfera. En la figura 4 se muestra cómo se requiere modificar la mezcla energética para, incluyendo la fusión, mantener el nivel de contataminación por CO_2 en 500 ppm. La contribución del carbón se reduciría drásticamente a una tercera parte. La hidroeléctrica no puede crecer mucho, por lo que esencialmente permanecería en el mismo nivel. La contribución del gas se incrementaría ligeramente, ya que produce menos CO_2 que el carbón. Como ya se mencionó, la fisión se reduciría también bastante, y las fuentes cuya proporción crecería serían las nuevas renovables y la fusión. En este escenario la fusión alcanzaría un 30% de la contribución.

La modificación de la mezcla energética para el caso del escenario Base II se muestra en la figura 5. Los mismos argumentos esgrimidos anteriormente son válidos para las contribuciones de la hidroeléctrica, el gas, la fisión y el carbón. Se requiere, al igual que en el caso anterior, un incremento de la participación de las nuevas energías renovables y de la fusión. Sin embargo la participación de la fusión en este caso es menor que para el escenario Base I, lo que es comprensible,

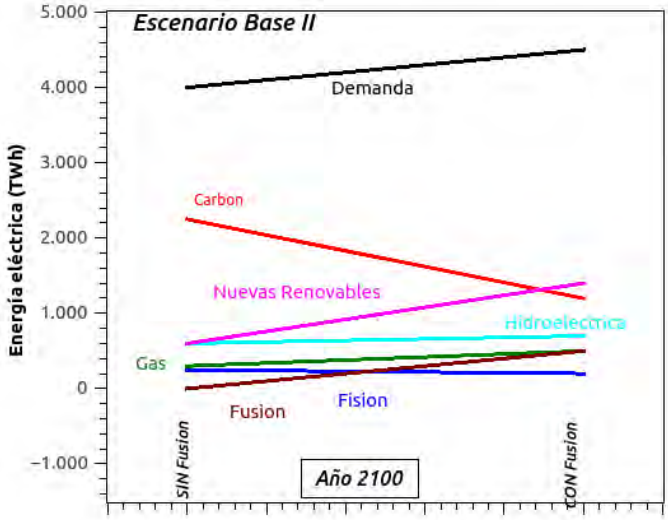


Fig. 5. Modificación de la mezcla energética para el ao 2100 incluyendo la Fusión en el escenario Base II. (gráfica realizada con datos de la referencia [6])

ya que en este escenario se racionalizarán tanto el consumo como la eficiencia energética.

IV. Perspectiva de la Fusión Nuclear en Países Emergentes: El caso de la India

India es considerada una economía emergente, y conjuntamente con China una de las naciones más pujantes de Asia. Ambas naciones juntan 30% de la población mundial. Tomando en cuenta que en los últimos 35 años la India ha sextuplicado su demanda eléctrica, se espera que hacia 2100 haya alcanzado 5 veces la demanda actual. Tanto en China como en la India la fuente energética más barata es el carbón, que contamina no sólo con emisiones de CO_2, sino también con otros contaminantes como Azufre.

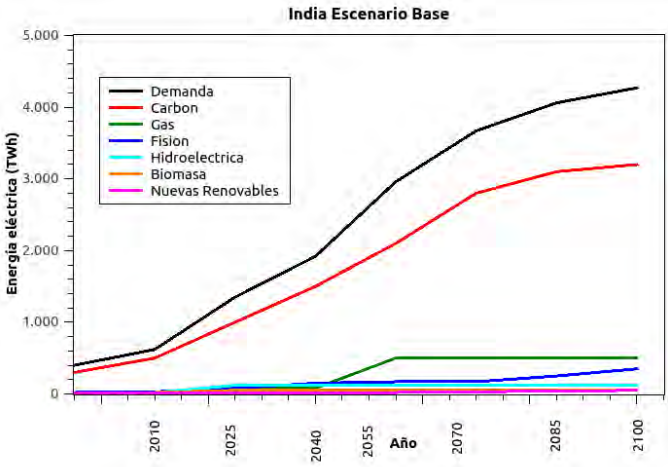


Fig. 6. Evolución de la mezcla energética de la India en el escenario base.(gráfica realizada con datos de la referencia [7])

Sin una restricción para las emisiones de contaminantes y si India sigue la reglas del libre mercado, su mezcla energética estará fuertemente dominada por el carbón en 2100, cubriendo hasta 70% de la producción de energía eléctrica, como muestra la figura 6 [7]. Esto implicará una enorme emisión de CO_2 a la atmósfera. Observemos que las nuevas renovables tienen una participación muy pequeña en este contexto.

Según el modelo empleado en la referencia [7] las principales fuentes de la demanda energética son efectos propios del crecimiento económico, como son la creciente demanda de transporte (la demanda de vehículos) y el crecimiento de la industria (que conlleva la creciente demanda de cemento y de hierro). India cuenta actualmente con 22 reactores nucleares en operación y algunos en construcción o planeación, pero, por las razones esgrimidas lineas arriba, se prevé un declive de la energía nuclear de fisión hacia 2100.

En el modelo macroeconómico que pretende limitar las emisiones de CO_2 a un nivel de 550 ppm en 2100, permitiría que una economía como la India pudiera tener un tope de emisiones del 7.5% del global mundial.

Imponiendo estas restricciones y con el declive de la fisión, la inclusión de nuevas renovables y de la fusión se hacen necesarias para alcanzar las metas. La fusión alcanzaría una participación del 10%. En la figura 7 se muestra la proyección de la evolución de la mezcla energética en el caso de la India, sujetándose a las restricciones de emisiones ambientales (para mayor facilidad la evolución de la fusión se indica con una flecha horizontal en el año 2100). Para poder cumplir con estos objetivos, y tomando en consideración la evolución de su economía, la India tendría que empezar lo más pronto posible con el cambio del uso del carbón al uso del gas y mantenerse en el uso de la fisión. Solo de esta forma podría afrontar los retos de emisiones de CO_2 en el periodo anterior a 2050, cuando la fusión empezara a estar disponible. Según las proyecciones pese a apartarse inicialmente del uso del carbón no podrá prescindir de el y tendrá que incrementar su uso en el periodo 2055-2070 y solo podrá reducirlo a partir de 2085 cuando la fusión empiece a ser importante.

Es interesante valorar el caso de India para contrastarlo con el caso de México. En nuestro país la energía eléctrica no se basa en el carbón sino en el gas, con un alto porcentaje de participación de las hidroeléctricas. También contamos con nucleoeléctricas, en menor numero que la India, pero que tienen una mayor participación (4.6% en México, 3.2% en la India). No se pudieron encontrar en la literatura proyecciones mas allá de 2025 [3], en que ya se espera que la demanda energética se casi triplique con respecto a 1996. En cuanto a la población, considerando las proyecciones medias de la referencia [8] se esperaría que México duplicara su población de 2000 para el 2100, es decir a 200 Millones de habitantes. Sería interesante, en retrospectiva realizar una evaluación del incremento en la demanda eléctrica en estos casi 20 años y compararla con las predicciones de [3]. Aunque es aventurado pronosticar un incremento en la demanda de energía de México para el año 2100, el hecho de que Europa solo duplicaría su demanda eléctrica en el mismo periodo, hace

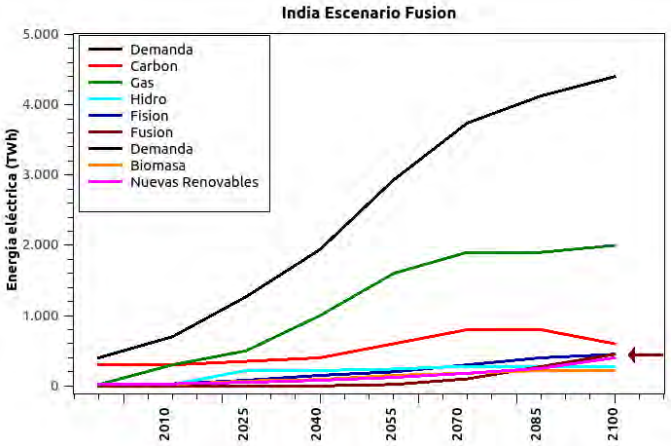


Fig. 7. Evolución de la mezcla energética de la India en el escenario con limitacion de emison.(gráfica realizada con datos de la referencia [7])

pensar que en México únicamente se duplicará, ya que los habitantes no están acostumbrados al uso tan intensivo de la electricidad ni a su derroche. Por otra parte, México como nación ha asumido compromisos en la reducción de gases de efecto invernadero, en particular de CO_2. Aunque no es claro, en la prensa, cual es el compromiso real asumido [9], sí se dijo que el pico de las emisiones se daría en 2020, después de lo cual reduciría en términos netos. Esto se contrapone a las proyecciones de [3] que asume un enorme incremento de la capacidad eléctrica en base a gas.

En el caso de México se debería pensar seriamente en incrementar las capacidades de la energía nuclear, fisión en el horizonte de 30 a 50 años, y fusión de ahí en adelante, para cumplir con los compromisos adquiridos y las proyecciones más allá del 2020.

Conclusiones

La energía de fusión no es una fuente aún disponible, sin embargo, muchos expertos consideran que estará disponible a partir de 2050. Se han estudiado varios casos de la evolución de las fuentes de energía en el periodo 1990-2100, ejemplificando el caso de los países industrializados con el caso de Europa y el de los países emergentes con el caso de la India. En todos los panoramas se prevé un incremento de la demanda de energía eléctrica, más en los países emergentes que en los industrializados. Se analizaron varias alternativas para cumplir con restricciones a las emisiones de gases de efecto invernadero, las que tanto en países industrializados como emergentes requieren de las fuentes nucleares, donde la fusión tendría una participación de 30% y 10% respectivamente, y reemplazaría el rol que dejaría vacante la energía de fisión hacia finales del siglo.

Agradecimientos

G.Ramos agradece el apoyo de COFAA y de la Secretaría de Investigación y Postgrado del IPN mediante Proyecto SIP20190006 en la realización y presentación de este trabajo.

REFERENCIAS

[1] L. Schrattenholzer, “A roadmap to a sustainable global energy system,” en: Proceedings of the International Energy Workshop,Paris, June, 2004.

[2] P. Odell, “Why carbon fuels will dominate the 21st centurys global energy economy,” en: Proceedings of the International Energy Workshop, Paris, June, 2004.

[3] J. Islas, F. Manzini, M. Martínez, “Cost-benefit analysis of energy scenarios for the Mexican power sector,” Energy 28 (2003) 979992.

[4] Yolanda Lechon, H. Cabal, M. Varela, R. Saez, C. Eherer, M. Baumann, J. Dweke, T. Hamacher, G.C. Tosato, “A global energy model with fusion,” Fusion Engineering and Design 7579 (2005) 11411144.

[5] T. Hamacher, J. Sheffiel, ”Development of Fusion Power: What role could fusion power play in transitional and developing countries?”, IPP-Report 16/1, Max-Plank Institut für Plasmaphysik, Germany 2004.

[6] T. Hamacher, P. Lako, J.R. Ybema, R. Korhonen, K. Aquilonius, H. Cabal, B. Hallberg, Y. Lechn, S. Lepicard, R.M. Sez, T. Schneider, D. Ward, “Can fusion help to mitigate greenhouse gas emissions? ”,Fusion Engineering and Design 58 59 (2001) 1087 1090.

[7] T. Hamacher, R.P. Shukla, A.J. Seebregts, “The possible role of fusion in the Indian energy system of the future ”, Fusion Engineering and Design 69 (2003) 733-737.

[8] Bernard Gilland, ”World Population, Economic Growth, and Energy Demand, 1990-2100: A Review of Projections”, Population and Development Review Vol. 21, No. 3 (Sep., 1995), pp. 507-539.

[9] https://www.elcomercio.com/actualidad/mexico-reducira-30-emisiones-co2.html, consultado el 30-Junio-2019.

Optimización de tratamiento de aguas residuales y generación de biogás

**J.G Rosales González, M.G Rojas Torres*
Ingeniería en energía
Universidad de la Ciénega del estado de Michoacán
Sahuayo, México
*Joserosales4384@gmail.com

J. M. Rivera-Garnica
Posgrado Ingeniería Química
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.
Francisco J. Múgica S/N Ciudad Universitaria
Morelia, Mich. México
riverz_man@hotmail.com

***Resumen*— En los últimos años con el crecimiento de la población han surgido diversos problemas, principalmente por la disponibilidad de agua y energía en el país; el agua residual en México es captada por el alcantarillado junto con las aguas pluviales, dependiendo de la región el agua llega a las plantas tratadoras con diferentes compuestos de residuos orgánicos y lodos, estos residuos pueden ser aprovechados en un proceso de digestión anaeróbica integrado en la planta tratadora de aguas residuales para la obtención de biogás. El presente proyecto analiza estas dos problemáticas, teniendo como herramienta el tratamiento de aguas residuales y la optimización del proceso para mejorar la eficiencia del sistema. En la presente propuesta se establece la metodología general para la optimización del tratamiento de las aguas residuales de la región Ciénega de Chapala y generación de biogás a partir de los residuos orgánicos presentes y la integración energética del proceso. De modo que el modelo considera el biogás generado por estos residuos y su aprovechamiento como un combustible en un sistema de cogeneración, para llevar a cabo la transformación del combustible en electricidad, la cual puede ser aprovechada dentro de la misma planta de tratamiento en las diferentes etapas de depuración de agua. Se hizo la caracterización los lodos de una planta de tratamiento de aguas residuales local (municipio de Jalisco.), los resultados muestran el contenido de carbón (35 porciento), hidrogeno (5.7 porciento), y nitrógeno (6.2 porciento). El modelo considera el balance de masa dentro de la planta de tratamiento, obteniendo la producción total de biogás generado a partir de los lodos de la planta, se obtuvo un total de 14826.24 metros cúbicos de biogás, a partir de éste se genera un flujo de metano de 8895.744 metros cúbicos, dicho flujo produce cantidad energética la cual aprovechamos en el de sistema cogeneración.**

Keywords- Tratamiento, Agua, Residuos, Biogás, Optimización.

I. INTRODUCCIÓN

El agotamiento de los recursos naturales pronto se convertirá en el principal problema para el mundo, Por ejemplo, la extracción de agua para la mayoría de usos; doméstico, industrial y ganadera. Se prevé que aumentara al menos 50% en el año 2025, estos problemas se intensificarán si no se toman medidas efectivas y concertadas [1].

México ocupa uno de los primeros lugares en la generación de residuos sólidos en América Latina. Solo en el 2012 se reportaron 42 millones de toneladas de desechos urbanos, de los cuales los residuos orgánicos como restos de comida, de jardines y otros materiales similares, representan poco más del 52 %. Por otro lado, la generación de aguas residuales es estimada en 237 metros cúbicos/segundo. Ambos residuales constituyen objetos de estudio para evaluar tratamientos apropiados que permitan reducir la carga contaminante aportada o la reconversión en productos útiles antes de su disposición final [2].

En México no existe una cifra oficial reportada sobre la producción de lodos generados en el país y son muy pocas las plantas que realizan algún proceso de estabilización, ya que generalmente, carecen de las instalaciones para llevar a cabo el tratamiento necesario y la disposición final adecuada a los lodos generados. Los procesos más utilizados para la estabilización son la digestión aerobia y el tratamiento con cal, procesos adoptados probablemente por su facilidad de operación [3]. La primera aplicación de la digestión anaerobia al problema del tratamiento de las aguas residuales ocurrió hace más de un siglo con el "depurador automático de Mouras" o Tanque séptico como se conoce hoy en día. Posteriormente ha habido numerosos desarrollos tecnológicos que han extendido las posibilidades de aplicación del tratamiento anaerobio a niveles de gran eficiencia En la década de los setenta y los ochenta existió un gran resurgimiento de la tecnología anaerobia con el desarrollo de los denominados digestores anaerobios de alta tasa [4].

II. METODOLOGÍA

En México el sistema más utilizado para el tratamiento de aguas residuales es el de lodos activados, para eso se realizó una optimización del sistema en especial por su producción de lodos o materia orgánica la fig. 1 muestra las etapas para la optimización del tratamiento de aguas residuales.

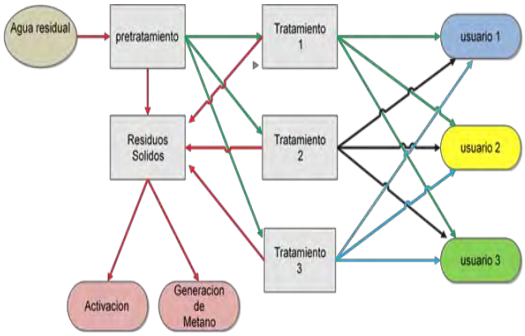


Fig.1. Optimización de tratamiento de aguas residuales para la generación de metano

Las aguas residuales tienen parámetros los cuales muchos de estos parámetros son analizados, para poder estimar si la planta tiene la posibilidad de producir biogás y no solo para eso, además los parámetros son para tener una estimación de calidad de agua si el agua puede o no ser reutilizada.

Se tomaron muestras de una planta municipal con la finalidad de obtener los parámetros y datos de operación de la planta, para llevar acabo la estimación y producción de lodos generados por la planta, y analizarlos como posible uso de combustible para un Sistema de cogeneración.

Se realizó la optimización de las aguas residuales para obtener el metano y este mismo combustible sea aprovechado para la generación de energía eléctrica y térmica, todo con una implementación de un sistema de cogeneración. El agua residual llega al sistema en donde su primera etapa consiste en un pretratamiento, para eliminar toda aquella posible materia que ocasione daños a los equipos en los procesos siguientes, por ejemplo; arenas, grasas, o algún desecho urbano demasiado grande, los cuales son eliminados por medio de rejas o desarenadores. Continuando con la etapa de la optimización se elige el tipo de tratamiento que se requiere para el agua o en casos especiales para una reutilización de agua en una empresa específica, en el caso de este análisis fue de un sistema de lodos activados en donde la optimización se concentró en la generación de biogás, aprovechando el lodo generado por el sistema para posteriormente el biogás someterlo a un tratamiento, para solo extraer el metano como gas, de acuerdo a la producción de lodos en el sistema, es el flujo de metano el que se genera , y el mismo flujo es el utilizado para un motor de combustión interna y es ahí donde se llevaba a cabo la cogeneración con la finalidad de que nos entregue un porcentaje de electricidad para que esta sea aprovechada en el sistema y así lograr disminuir el consumo eléctrico lo cual significaría un impacto al gasto eléctrico logrando costos bajos eléctricos en la planta de tratamiento, mientras la energía térmica generada puede ser aprovechada en el mismo sistema para secado de lodos, y sean utilizados como abono agrícola.

A. Ecuaciones

Para calcular la masa de lodo primario se asume una eficiencia de remoción de sólidos suspendidos totales, o se puede calcular con base en el tiempo de retención hidráulico del sedimentador primario. Para mantener una homogeneidad en los cálculos se considera una remoción de 60% de sólidos, para todos los casos. Con la eficiencia del sedimentador establecida, se calcula la masa orgánica de lodo primario y del caudal de lodos que se envían al digestor anaerobio. La fracción volátil de la masa de lodo primario, la concentración esperada de este lodo y el peso específico del lodo se establecen a criterio.

M_{LP} = Solidos suspendidos totales * Remoción de sólidos en el sedimentador primario * caudal de la planta (1)

La estimación de lodo primario se obtiene con la siguiente ecuación.

MOLP= fracción de solidos volátiles contenido en el lodo primario * M_{LP} (2)

Una vez establecida la masa orgánica de lodo primario, se calcula la masa del lodo secundario. La masa de lodo secundario es más compleja debido a los elementos que afecta al crecimiento de los microorganismos, los cuales finalmente se recuperarán en forma de lodo, el cual alimentará al digestor previo a su espesamiento. Para este cálculo se requiere contar con los siguientes datos:

- Eficiencia en la remoción de sólidos suspendidos en el reactor secundario.
- Relación entre los sólidos volátiles y suspendidos del licor mezclado.
- Crecimiento de la biomasa de acuerdo a la literatura.
- Tiempo de retención celular o de sólidos.
- Coeficiente de decaimiento endógeno.
- Fracción volátil de la masa de lodo secundario.
- Relación entre los sólidos volátiles y suspendidos del licor mezclado.
- Concentración de sólidos esperada en la tolva del sedimentador secundario.

Una vez determinados el lodo primario y el lodo secundario se calcula la masa orgánica del lodo crudo, que es la suma de las fracciones orgánicas de los lodos primario y secundario.

MOLC=MOLP+MOLS (3)

La Masa orgánica de solidos volátiles destruidos se obtiene con la siguiente ecuación.

$$MOD=PDSV*MOLC \qquad (4)$$

Con la masa orgánica de solidos volátiles se estima la generación de biogás bajo la siguiente ecuación.

$$Q_{BIOGAS}=1.1*MOD \qquad (5)$$

Calculado el flujo de biogás, procedemos a calcular el flujo del puro metano como caudal másico con unidades de gramos de metano por día, para posteriormente calcular la cantidad de energía producida por el flujo de metano

$$Q_{\text{másico de } CH4} = \text{moles de metano} *16*1000 \qquad (6)$$

Por cada gramo de metano, se produce 50 KJ de energía dato necesario para la ecuación siguiente y además estimar a producción de energía.

$$\text{Contenido de energía} = Q_{\text{másico de metano}} * 50 \text{ kilo joule/gramos de metano} \qquad (7)$$

El contenido de energía será aprovechado en un motor de combustión interna, que bajo las condiciones de este motor producirá la energía eléctricamente [5].

KW/h = (Contenido de energía Kilo joule /Factor de conversión/24 horas)*factor de eficiencia de la maquina (8).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización como se menciono es compleja con 95% de confianza, se tomaron diferentes muestras con una respectiva masa cada una de ellas, los compuestos de la caracterización son especialmente carbón, hidrogeno y nitrógeno. Con mayor porcentaje el carbono con un 35% promedio, estudiando los resultados son componentes altamente orgánicos, ayudando para la producción de biogás en los biodigestores los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 1. Resultados de la caracterización de lodos

nombre	masa	masa (mg)	hidrogeno (%)	hidrogeno (mg)	carbon (%)	carbon (mg)	nitrogeno (%)	nitrogeno (mg)
lodos activados	0.151	151.0000	5.7456	8.1383	35.872	53.461	6.2963	10.928
lodos activados	0.1553	155.3000	5.5959	8.152	35.732	54.77	6.2624	11.179
lodos activados	0.151	151.0000	5.7408	8.1316	36.112	53.819	6.2581	10.862
lodos activados	0.1539	153.9000	5.7335	8.2771	36.038	54.741	6.3395	11.215
lodos activados	0.153	153.0000	5.6937	8.1717	36.021	54.395	6.3618	11.188
promedio	0.1528	152.8400	5.7019	8.1741	35.955	54.237	6.3036	11.075

Analizando el caudal o flujo de metano producido en la planta tenemos un total de 5289516.766 gramos de metano /día. De acuerdo a un motor Jenbacher 6 tipo 620 con una eficiencia de 0.425 con los caudales de metano encontramos la cantidad de energía generada, la conversión dice que por cada gramo de metano obtenemos 50 Kilo joule de energía obteniendo un total de 264475838.31 Kilo joule/día. De acuerdo a las condiciones de la maquina seleccionada con su eficiencia y la cantidad de energía producida por el metano se tiene un total de 1300.95 KW/h.

IV. CONCLUSIÓN

La optimización para la planta de investigación ha dado buenos resultados, ya que se considera aprovechar los residuos orgánicos para producir energía eléctrica, misma que será aprovechada para su abastecimiento eléctrico logrando disminuir el gasto económico además de ayudar a prevenir la contaminación en el medio ambiente.

La optimización para las plantas de tratamiento es de suma importancia, en el caso de estudio su optimización se basa en el sentido económico, la generación de biogás es una de las tecnologías más aplicables para este tipo de problemas aprovechando la materia orgánica presente en el agua.

Por otro lado, la aplicación de optimizaciones para las plantas de tratamiento en la región ayudaría bastante, tanto para disminuir costos como también al mismo tiempo, evitar que las plantas de tratamiento dejen de funcionar por falta de mantenimiento, entregando además una mejor calidad de agua para nuestros ríos y lagos o para una misma reutilización de esta agua en un sistema de riego o industria que necesite de agua.

REFERENCIAS

[1] Ng, D. K. S., Foo, D. C. Y., Tan, R. R., & Tan, Y. L. (2007). Ultimate Flowrate Targeting with Regeneration Placement. Chemical Engineering Research and Design, 85(9), 1253-1267. doi:https://doi.org/10.1205/cherd07025

[2] Rodríguez-Pimentel, R. I., Rodríguez-Pérez, S., Monroy-Hermosillo, O., & Ramírez-Vives, F. (2015). Producción de metano a partir de la mezcla del lixiviado de residuos sólidos urbanos y el agua residual municipal. *Revista Cubana de Química, 27*(3), 243-251.

[3] Norma, O. G. (2006). Lodos residuales: estabilización y manejo.

[4] Gómez, E. G. (1993). Tratamientos anaerobios de las aguas residuales domésticas. Limitaciones y potencialidades. *Seminario-Taller sobre Alternativas Tecnológicas para el Tratamiento de Aguas Residuales.*

[5] IMTA, SENER, & SEMARNAT. (2017). *Revisión y actualización del potencial de biomasa para generación de energía eléctrica a partir de plantas de tratamiento de aguas residuales presentado en el Inventario Nacional de Energías Renovables (INERE)*. Retrieved from

Efecto de nanopartículas de hierro metálico en la remediación de suelo franco arcilloso contaminado con γ-hexaclorociclohexano (Lindano) en un reactor bioelectroquímico

C.G., Mar-Pineda, H.M., Poggi-Varaldo, J. Teresa Ponce-Noyola, Daniel A. Estrada-Bárcenas, Elvira Ríos-Leal, Fernando Esparza-García*
Departamento de Biotecnología y Bioingeniería
CINVESTAV-IPN,
Ciudad de México, México
*r4cepe@yahoo.com

Galíndez-Mayer, M.
Departamento de Ingeniería Bioquímica
ENCB-IPN,
Ciudad de México, MÉXICO
mar.pineda.cg@gmail.com

Resumen— Los reactores bioelectroquímicos han demostrado ser altamente efectivos para la remediación de suelos contaminados con una variedad de contaminantes, el lindano entre éstos. Además, los dispositivos bioelectroquímicos y la nanotecnología son tecnologías prometedoras para la remediación de suelos y sedimentos contaminados. El suelo fue contaminado con 100 mg de lindano/kg de suelo seco. El suelo tuvo un contenido de 12% materia orgánica y 38% de arcilla. En consecuencia, este suelo es difícil de remediar por técnicas *in situ*. Se implementaron seis RBEQ. El RBEQ + NP se cargó con suelo contaminado, 2.5, 5.0 o 7.0 g Kg_{ds}^{-1} de ZVI-NP según fuera el nivel de NP a estudiar, medio líquido e inóculo sulfato reductor previamente aclimatado a lindano. La concentración de suelo fue de 33% w/v. Se cargaron tres controles de manera similar al RBEQ+NP, excepto con ZVI-NP. Las celdas fueron caracterizadas electroquímicamente por métodos de curva de polarización. Los reactores se hicieron funcionar en modo discontinuo por 30 días a 25°C y 150 rpm en oscuridad. En conclusión, la tecnología combinada de RBEQ y ZVI-NP mostró una eliminación significativamente mayor de lindano y materia orgánica soluble de un suelo contaminado que el RBEQ solo. El mejor desempeño correspondió al RBEQ + NP con una carga de NP de 5 g NP/kg_{ds}

Palabras clave— γ-hexaclorociclohexano, Lindano, Reactor Bioelectroquímico, Remediación de Suelo.

Abstract— Slurry bioreactors have been shown to be very effective for remediation of heavy soils polluted with a variety of contaminants, lindane among them. Bioelectrochemical devices as well as nanotechnology hold promise for soil and sediment remediation. The soil had contents of 12% of organic matter and 38% clay. Consequently, this soil is difficult to remediate by in situ techniques. Two BESR were implemented: The N-BESR was loaded with polluted soil, 5 g Kgds-1 of ZVI-NP, liquid medium, and sulfate reducing inoculum previously acclimated to lindane; soil concentration was 33% w/v. A C-BESR (control) was loaded similarly to N-BESR except for the ZVI-NP. BESR were electrochemically characterized by the polarization curve methods. Reactors were operated in batch mode for 30 d, at 25°C, and 150 rpm in the dark. In conclusion, the combined technology of BESR and ZVI-NP exhibited significantly higher removals of lindane and soluble organic matter from a polluted soil than BESR alone. The best performance corresponded to the N-BESR loaded with 5 gNP/kg_{ds}

Keywords— γ-hexachlorocyclohexane, Bioelectrochemical Slurry Reactor, Lindane, Soil remediation.

I. Introducción

El 1,2,3,4,5,6-Hexaclorociclohexano, también conocido como γ-Hexaclorociclohexano (γ-HCH) o lindano, es un compuesto organoclorado, tóxico, persistente y bioacumulativo [1], altamente tóxico [2] que posee efectos carcinogénicos [3], neurotóxicos y como disruptor endócrino [4]–[6].

El lindano ha sido extensivamente utilizado a nivel mundial para controlar afecciones en la agricultura y la medicina [7], provocando serios problemas de contaminación de suelo [8] y agua [4]. A causa de lo anteriormente mencionado en el año 2004, en el convenio de Estocolmo se emitió un informe que prohíbe directamente la producción intencional, comercialización y uso del lindano en su totalidad [9], sin embargo, hay países en desarrollo que continúan utilizándolo, como India [10], además de encontrarse en altas concentraciones de los lugares donde era producido y/o utilizado [11].

En la actualidad, el uso de nanopartículas de hierro metálico (ZVI-NP) ha sido ampliamente estudiado para la remoción de contaminantes debido a que no es tóxico, es abundante y fácil de producir, y con un potencial redox estándar (E^0= -0.44 V) [12]. Hasta lo mejor del conocimiento de los autores, las aplicaciones de ZVI-NP en la remoción de lindano se ha enfocado a matrices acuosas [4], [5], [13]–[18] pero no a suelos o sedimentos. Por otro lado, los biorreactores de mezcla completa con suelo en suspensión han demostrado ser muy efectivos para la remediación de suelos contaminados con una gran variedad de plaguicidas, entre ellos el lindano [19]–[22]. De igual forma la utilización de dispositivos bioelectroquímicos ha demostrado ser efectiva para remediación de lindano [23].

Por tal motivo, en el presente trabajo, se estudió la utilización de estas tres tecnologías de forma combinada (ZVI-NP, biorreactor de mezcla completa con suelo en suspensión y reactor bioelectroquímico). Los objetivos del presente trabajo fueron (i) sintetizar y caracterizar nanopartículas de hierro metálico (ZVI-NP), (ii) evaluar el efecto de añadir ZVI-NP en el tratamiento de suelo franco arcilloso contaminado con lindano en un reactor bioelectroquímico de mezcla completa con suelo en suspensión (RBEQ), y (iii) caracterizar y determinar la respuesta del RBEQ, así como la densidad de corriente y la energía producidas por el sistema previamente mencionado, durante su operación por 30 días.

II. Metodología

A. *Síntesis y caracterización de Nanopartículas.*

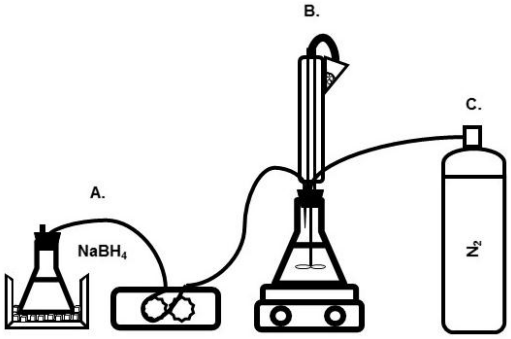


Figura 1. Diagrama representativo de la síntesis de nanopartículas. *(A.) Solución de $NaBH_4$ bombeada hacia la sal precursora (B.), la cual es constantemente inyectada con N_2 (C.).*

En atmósfera inerte y en un matraz Erlenmeyer con agitador integrado se incluyeron 400 ml de $FeCl_3 – 6H_2O$ [0.02 M] con tensoactivo TBAB [4.4 mM] (Figura 1). Dicha sal precursora se mantuvo en agitación constante a 90°C. Por goteo (una gota por segundo) y utilizando una bomba peristáltica, se añadió una solución fría de $NaBH_4$ [0.8 M] a la sal precursora. La síntesis de mantuvo en agitación constante y en calentamiento a 90°C durante 2 horas. Las nanopartículas recibieron 10 lavados con 10 mL de metanol, utilizando agitación con vortex y sonicación por 2 y 30 minutos respectivamente entre cada lavado. Las nanopartículas sintetizadas fueron secadas al vacío y analizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), y superficie específica por el método Brunauer Emmett Teller (BET) [24][25].

B. *Suelo.*

El suelo utilizado en esta investigación fue un suelo agrícola proveniente de San Miguel Tequixtepec, Oaxaca, México. Las características fisicoquímicas principales del suelo son: pH 6.64 ± 0.06, materia orgánica 12.35% ± 0.2, contenido de arena 34.44% ± 0.07, contenido de arcilla 38.04% ± 0.12, contenido de limo 27.52% ± 0.22. Su textura corresponde a un suelo franco arcilloso. La DQO y la DBO solubles del suelo fueron 11’844 ± 49 y 6’907 ± 67 mg/kg suelo seco, respectivamente. El suelo modelo fue contaminado con una concentración de 100 mg de Lindano / kg de suelo seco, el cual fue adquirido en Sigma-Aldrich (pureza 97%).

C. *Reactor bioelectroquímico.*

El reactor bioelectroquímico utilizado en el presente trabajo fue el previamente diseñado por Camacho-Pérez y colaboradores (2013) [23], el cual consistió de un cilindro de Plexiglás de aproximadamente 6 cm de diámetro y 8 cm de altura (308 mL de capacidad), con dos ánodos y dos cátodos. Los ánodos fueron discos de grafito (5 cm de diámetro x 0.5 cm de espesor),

mientras que los cátodos fueron de tela de carbón Toray, ambos en contacto con el aire atmosférico. Los electrodos fueron separados por una membrana de intercambio catiónico (Nafion 117, pintada con platino 0.5 mg cm^{-2} como catalizador, Pt 10wt%/C-ETEK). El reactor bioelectroquímico fue inoculado con un inóculo sulfato reductor previamente aclimatado a lindano [19][26].

D. *Diseño experimental de los ensayos en reactor bioelectroquímico.*

Se utilizó un diseño experimental en bloques aleatorizado donde se evaluó el efecto de la concentración de nanopartículas en la celda sobre la remoción de lindano y otras variables de respuesta. Los niveles de la concentración de NP fueron 0.0, 0.25, 0.5 y 0.75 gNP/Kg de suelo seco, concentraciones tomadas de acuerdo a las razones de carga calculadas para los experimentos de diversos autores (Tabla 3) utilizando las ecuaciones propuestas por nuestro grupo de trabajo (Ecuaciones 1 – 5), y dependiendo del caso al que corresponda cada experimento:

Caso 1. Matriz acuosa (o Agua)

$$\pi_1 = \frac{masa\ de\ NP}{masa\ de\ matriz} = \frac{M_{NP}(gNP)}{\forall\ (L) * \rho\ (\frac{g}{L})}\left(\frac{g_{NP}}{g_{matriz}}\right) \quad (1)$$

$$\pi_2 = \frac{masa\ de\ NP}{masa\ de\ sustancia\ tóxica} = \frac{M_{NP}(gNP)}{[Tx]\left(\frac{mg}{L}\right) * \forall\ (L) * \left(\frac{1\ g}{1000\ mg}\right)}\left(\frac{g_{NP}}{g_{[Tx]}}\right) \quad (2)$$

Donde,

π_1 Razón de carga 1: masa de nanopartículas con respecto a la masa de la matriz.
π_2 Razón de carga 2: masa de nanopartículas con respecto a la masa de sustancia tóxica.
ρ Densidad de la fase acuosa (g/L)
$\forall$ Volumen de muestra, de agua contaminada (L)
M_{NP} Masa inicial de nanopartículas (mg o g)
[Tx] Concentración de sustancia tóxica (mg/L)

Caso 2. Matriz: Suelo, en suspensión acuosa

$$\pi_1 = \frac{masa\ de\ NP}{masa\ de\ suelo\ seco} = \frac{M_{NP}(gNP)}{M_{ds\ (g)}}\left(\frac{g_{NP}}{g_{matriz}}\right) \quad (3)$$

$$\pi_2 = \frac{masa\ de\ NP}{masa\ de\ sustancia\ tóxica} = \frac{M_{NP}(gNP)}{[Tx]\left(\frac{mg}{L}\right) * \forall\ (L) * \left(\frac{1\ g}{1000\ mg}\right)}\left(\frac{g_{NP}}{g_{[Tx]}}\right) \quad (4)$$

Donde,

π_1 Razón de carga 1: masa de nanopartículas con respecto a la masa de la matriz.
π_2 Razón de carga 2: masa de nanopartículas con respecto a la masa de sustancia tóxica.
M_{NP} Masa inicial de nanopartículas (mg o g)
M_{ds} Masa de suelo seco (mg o g)

Caso 3. Suelo semiseco (base húmeda, sin líquido libre)

$$\pi_1 = \frac{masa\ de\ NP}{masa\ de\ suelo\ seco} = \frac{M_{NP}(gNP)}{M_{ds\ (g)}}\left(\frac{g_{NP}}{g_{matriz}}\right) \quad (5)$$

$$\pi_2 = \frac{M_{NP}}{M_{TX}} = \frac{M_{NP}(gNP)}{[Tx]\left(\frac{mg}{g_{ds}}\right) * M_{ws}\left(\frac{100-H}{100}\right)(g_{ds}) * \left(\frac{1\ g_{TX}}{1000\ mg}\right)}\left(\frac{g_{NP}}{g_{[Tx]}}\right) \quad (6)$$

Donde,

π_1 Razón de carga 1: masa de nanopartículas con respecto a la masa de la matriz.
π_2 Razón de carga 2: masa de nanopartículas con respecto a la masa de sustancia tóxica.
M_{NP} Masa inicial de nanopartículas (mg o g)
M_{WS} Masa de suelo húmedo (mg o g)
H Base húmeda
M_{TX} Masa de sustancia tóxica (mg o g)

Por otro lado, los controles del diseño experimental fueron los siguientes: *(i)* control abiótico sin conexión (CASC), el cual consistió en la utilización del RBEQ sin conexión ni nanopartículas y, además, la tindalización y esterilización del suelo y el inóculo aclimatado a lindano, y, *(ii)* control basal con conexión (CBCC) el cual consistió en la utilización de RBEQ con conexión, pero no se añadieron nanopartículas (Tabla 1).
Se muestreó el contenido de loas RBEQ realizó a 0, 0.25, 0.5, 1, 7, 14, 21 y 30 d de operación para realizar las determinaciones de lindano y sus metabolitos, así como también de DQO soluble.

III. Resultados y Discusión

A. *Caracterización de nanopartículas.*

En las micrografías de SEM se observa que las nanopartículas presentan una organización en forma de tubos, y esferas aglomeradas formando la misma estructura tubular (Figura 2). La moda del diámetro de las nanopartículas fue 17 nm. El promedio fue 18.5 nm, con una desviación estándar de 2.6 (Figura 3). El análisis BET para conocer el área superficial de las nanopartículas indicó un área de 18.58 $m^2\ g^{-1}$, con un error

Tabla 1. Diseño experimental de operación de reactores bioelectroquímicos.

Tratamiento	Suelo	Inóculo	NP (gNp/Kg_{ds})	Conexión
Exp 1 RBEQ + NP *Nivel bajo*	Sin tindalizar	No estéril	2.5	Sí
Exp 2 RBEQ + NP *Nivel intermedio*	Sin tindalizar	No estéril	5.0	Sí
Exp 3 RBEQ + NP *Nivel alto*	Sin tindalizar	No estéril	7.5	Sí
Control abiótico sin conexión (CASC)	Estéril	Estéril	0.0	NA
Control basal con conexión (CBCC)	Sin tindalizar	No estéril	0.0	Sí

Notas: *NA: No aplica.*

experimental de 2.2%. Dicha área, al ser comparada con la de otras investigaciones, resulta ser baja (Tabla 2).

El análisis por XRD demostró la composición y pureza del hierro metálico en la muestra (Figura 4), pues los picos presentes en los diferentes ángulos, siendo el de 44.75° con mayor intensidad, corresponden al Fe^0. Los resultados son consistentes con los reportados por otros autores como Wang y colaboradores [29] y Sombra-dos-Santos y colaboradores [30].

Tabla 2. Área superficial de nanopartículas de hierro metálico sintetizado por otros autores.

Área superficial (m^2/g)	Referencia
30.00 – 35.00	[27]
25.55	[24]
33	[28]
18.58	Este trabajo

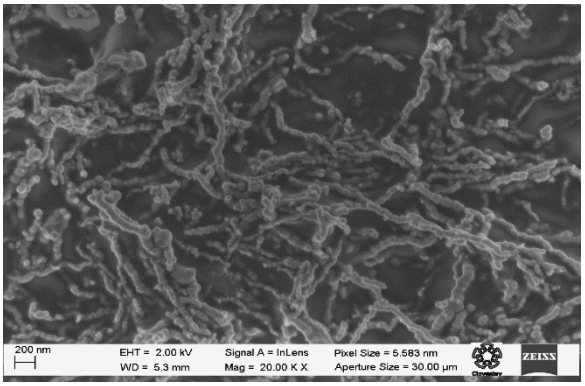


Figura 2. Micrografía SEM de las nanopartículas sintetizadas.

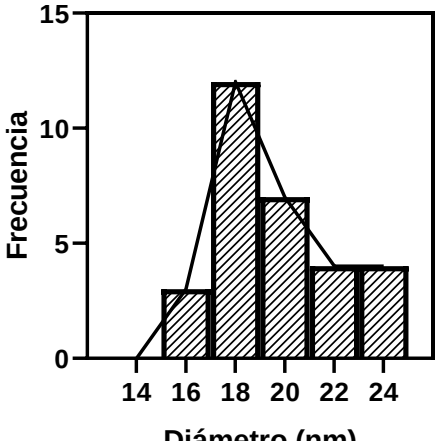


Figura 3. Histograma y polígono de frecuencias del diámetro de las nanopartículas.

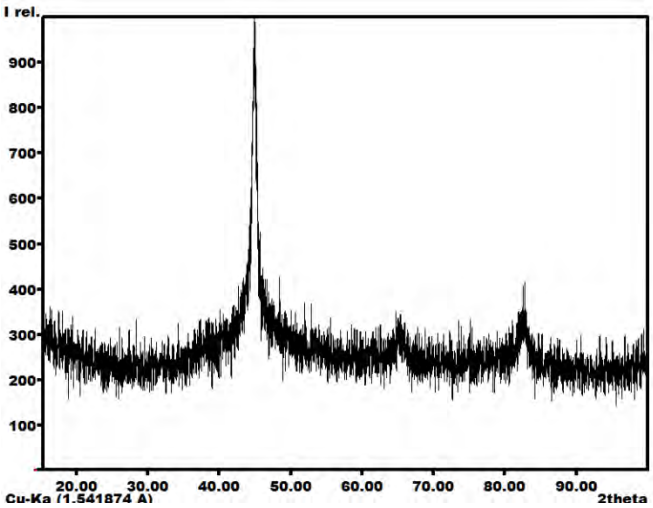


Figura 4. Patrón de Rayos X (XRD) de las nanopartículas de hierro metálico sintetizado.

Tabla 3. Nanopartículas utilizadas para la degradación de compuestos organoclorados.

Matriz	Características del Sistema	[Contaminante]	Tipo de Nanopartículas y concentración	Mejor [NP]	Razón de carga π	Observaciones	Ref.
Agua desionizada	A: SA-SD R: No inerte T: 25 ± 2 °C pH: 6.5 t: 5 min Sin esterilizar	Lindano 5 mg/L	Fe-Pd Esféricas D= 25-40nm 0.1-0.5 g/L	0.5 g/L Remoción ~100%	π_1= 5x10^{-4} $\left(\frac{g_{NP}}{g_{matriz}}\right)$ π_2= 100 $\left(\frac{g_{NP}}{g_{Tx}}\right)$	No hay suelo	[5]
Agua desionizada	A: SD R: No inerte T: 25°C pH: NA t: 7 o 30 días Sin esterilizar	Tricloroetileno	Fe/Pd-alginato Esféricas D= 1mm 50g/L (3.7 Fe/L)	50 g/L Remoción 99.8%	π_1= 0.05 $\left(\frac{g_{NP}}{g_{matriz}}\right)$ π_2= SD	No hay suelo	[13]
Agua	A: 325 rpm R: No inerte T: 22°C pH: 6.91 t: 24h Sin esterilizar	Lindano 7 mg/L	Hierro metálico Esféricas D= 60nm 0.015; 0.1; 0.39; 0.53 g/L	0.39 g/L Remoción 95%	π_1= 3.9x10^{-4} $\left(\frac{g_{NP}}{g_{matriz}}\right)$ π_2= 55.71 $\left(\frac{g_{NP}}{g_{Tx}}\right)$	No hay suelo	[14]
Agua	A: 80 rpm R: No inerte e inerte T: 22 ± 1 °C pH: NA t: 300 min Sin esterilizar	Lindano 1 mg/L	Hierro metálico 0.02-0.5 g/L	0.5 g/L Remoción No inerte 95% Inerte 75%	π_1= 5x10^{-4} $\left(\frac{g_{NP}}{g_{matriz}}\right)$ π_2= 500 $\left(\frac{g_{NP}}{g_{Tx}}\right)$	No hay suelo	[15]
Agua	A: SD R: SD T: SD pH: SD t: 72h Sin esterilizar	Lindano 5 µg/L	Hierro metálico recubiertas con PAP Esféricas D= 50-200 nm	SD Remoción ~100% A las 12 h	π_1= SD π_2= SD	No hay suelo	[17]
Agua	A: 180rpm R: No inerte T: 20°C pH: 8.3 t: 4h En oscuridad Sin esterilizar	Lindano 10 mg/L	Fe/Ni Esféricas en cadena D= 50-100 nm 0.1 gFe/L	0.11 gFe/L Remoción 92.5 –95.1%	π_1*= 1.1x10^{-4} $\left(\frac{gFe_{NP}}{g_{matriz}}\right)$ π_2*= 11 $\left(\frac{gFe_{NP}}{g_{Tx}}\right)$	No hay suelo	[31]
Suelo *Franco-arenoso*	A: 175 rpm R: SD T: 25°C pH: NA t: 4 h Sin esterilizar	DDT 20 mg/Kg	Hierro metálico D= 20-100 nm 1 – 10 g/Kg	1 g/Kg Remoción 56%	π_1= 0.001 $\left(\frac{g_{NP}}{g_{ds}}\right)$ π_2= 50 $\left(\frac{g_{NP}}{g_{Tx}}\right)$	Con suelo Relación 1:2 (w/v)	[18]
Suelo *areno-arcilloso*	A: 150 rpm R: NA T: Ambiente pH: 6.8 t: 30 días Suelo en suspensión sin tindalizar	Lindano 100 mg/Kg$_{suelo}$	Hierro metálico Esféricas D= 18.5 nm	5 g/Kg$_{suelo}$ Remoción 96%	π_1= 0.005 $\left(\frac{g_{NP}}{g_{ds}}\right)$ π_2= 50 $\left(\frac{g_{NP}}{g_{Tx}}\right)$	Con suelo Relación 1:3 (w/v) + Inóculo aclimatado a lindano	Este trabajo

Notas: *A: Agitación; R: Aireación; T: Temperatura; t: Tiempo; D: Diámetro; NA: No aplica; SA: Sí aplica; SD: Sin datos.*

B. *Reactor bioelectroquímico*

La remoción de lindano a los 30 días de operación fue de 63.2% en el tratamiento control basal sin conexión CBCC (Figura 5A), valor que es comparable con resultados previos en el grupo de trabajo (siendo 66% en el estudio realizado por Camacho-Pérez y colaboradores [32] y 60% en el realizado por Blanco-Mendoza y colaboradores [33]). Por otro lado, el control abiótico sin conexión CASC (Figura 5A) mostró una remoción de lindano de 41.7% a los 30 días de operación, demostrándose así que la utilización de la tecnología de celda bioelectroquímica incrementa hasta una diferencia entre eficiencias de remoción de 22.5%, que significa una mejora relativa de 53% entre la eficiencia de remoción de lindano del CBCC comparado con el control abiótico y sin conexión electroquímica CASC.

Por otro lado, se observó un aumento en la remoción del contaminante en menos tiempo y más elevada (en las primeras 24 horas de operación) en las celdas cuya tecnología se empleó de forma combinada con nanopartículas, que en las eficiencias obtenidas con la tecnología RBEQ sin nanopartículas (Tabla 4; Figura 5B-C).

Sin embargo, la remoción de lindano con mayor eficiencia reportada en el presente trabajo fue obtenida en el RBEQ Exp2, el cual contenía una razón de carga de nanopartículas de 5.0 gNP/Kg_{ds}, siendo ésta de 94.9% a los 30 días de operación. Por otro lado, la mayor remoción se llevó a cabo en las primeras 24 horas de operación, observándose una remoción de aproximadamente el 54% en este periodo, con constante de reacción de orden cero de 0.82 1/d. En su cinética de remoción, en el período que va del día 1 al 30, se observa una segunda cinética más lenta (que podría interpretarse como *plateau* al final del batch) periodo en el que el 40% de lindano restante fue removido (Figura 5B).

De los tratamientos con nanopartículas, el segundo mejor fue el Exp3, cuya razón de carga fue 7.5 gNP/Kg_{ds}, mostrando una remoción de lindano de 82.8% a los 30 días de operación, y la segunda mejor velocidad de remoción de 0.64, ésta última siendo 28% menor que la velocidad del Exp2. Por otro lado, el Exp1 demostró tener la eficiencia más baja en ambos parámetros, al mostrar una remoción de 50.3% a los 30 días de operación, y una velocidad de remoción de 0.55.

El orden del aumento de remoción de lindano en los RBEQ con NP no sigue un orden congruente con el incremento de concentración de NP en los Exp 1 a 3. En ese sentido, los resultados son inesperados o contraintuitivos, toda vez que podría esperarse la remoción más alta de lindano en el RBEQ con la mayor concentración inicial de NP (Exp 3), y no fue así. Hasta ahora, no se tiene una explicación o hipótesis de este comportamiento inesperado.

Tabla 4. Remoción de lindano a los 30 d de proceso en los diferentes experimentos a los 30 días de operación.

Exp 1 RBEQ + NP *Nivel bajo*	**Exp 2** RBEQ + NP *Nivel intermedio*	**Exp 3** RBEQ + NP *Nivel alto*	Control abiótico sin conexión (CASC)	Control basal con conexión (CBCC)
50.3%	94.9%	82.8%	41.7%	63.2%

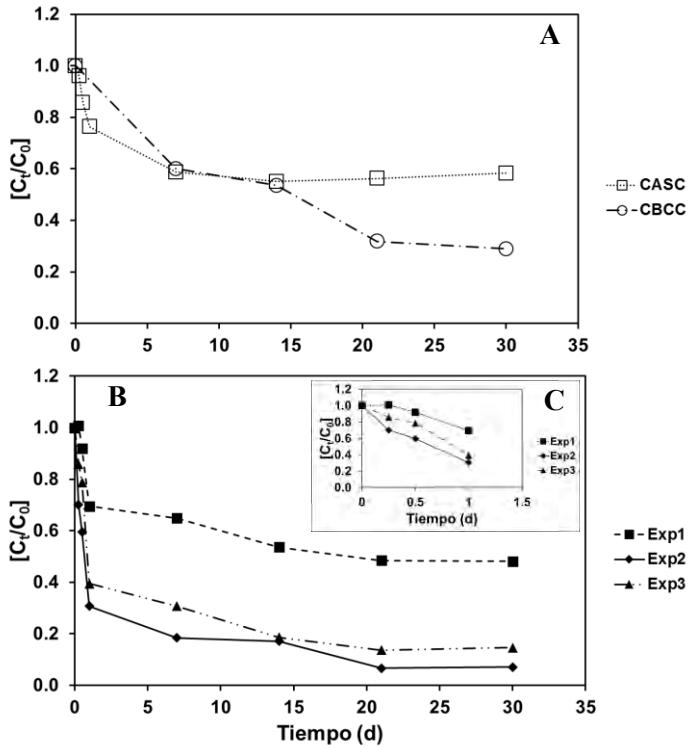


Figura 5. Cinética de remoción de lindano. *(A.) Remoción de los controles a los 30 días de operación. (B.) Remoción de los experimentos con nanopartículas a los 30 días de operación. (C.) Ampliación de la remoción de los experimentos con nanopartículas a las 24 horas de operación.*

C. *Caracterización electroquímica de los Reactores Bioelectroquímicos*

La curva de polarización permitió evaluar la resistencia interna de las celdas bioelectroquímicas en estudio, bajo las diferentes condiciones de operación, a los días 0, 7 y 30. A su vez, el conocimiento de la R_i permitió seleccionar la R_{ext} para la operación de cada celda, sobre la base del Teorema de Jacobi [34]–[36]. El análisis se realizó para cada cara de cada celda por

separado, calculando diferentes parámetros bioelectroquímicos (Tabla 6).

En los resultados obtenidos en la curva de polarización de los cuatro experimentos más importantes (Control basal con conexión CBCC y Exp 1 a 3) se detectó que las resistencias internas de las celdas exhibieron valores entre bajo-moderados, alrededor de 100 Ω en ambas caras de los cuatro tratamientos, no habiendo una diferencia significativa en este parámetro entre las mismas.

Por otro lado, se puede observar que la potencia volumétrica máxima ($P_{v\text{-}max}$) generada en el día 0 en general fue elevada, especialmente en la cara B de la celda correspondiente al Exp3, el cual posee la concentración máxima de nanopartículas (7.5 gNP/kg_{ds}). Sin embargo, no se puede deducir que haya un efecto general relacionado con la concentración de nanopartículas sobre la potencia volumétrica de la celda, ya que la segunda celda con mayor potencia volumétrica promedio fue el control CBCC (sin NP), característica reflejada de igual manera en la potencia máxima (P_{max}) y la corriente volumétrica máxima (Iv_{max}) de las mismas.

Comparando las características electroquímicas a 0 y 30 d se puede detectar una caída en la variable $P_{v\ max}$ de alrededor del 43%, 60% y 8% para para tres de las celdas en estudio (CBCC, Exp2 y Exp3 respectivamente, Tabla 6). Por el contrario, la celda Exp 1 mantuvo su potencia volumétrica en el mismo orden de la inicial durante los 30 días de operación.

Por otro lado, la cantidad de energía producida por las celdas (Tabla 5) se vio significativamente afectada en la celda Exp1, la cual produjo energía en menor proporción a las celdas CBCC y Exp2, las cuales produjeron energía en cantidades similares. Sin embargo, la celda Exp3, fue la que sobresalió produciendo hasta 3 veces más la cantidad de energía producida por las tres celdas anteriormente mencionadas. La cantidad de energía producida por la celda Exp3 representa el 14% de la potencia requerida para el mezclado de la misma[19].

Tabla 5. Cantidad de energía producida a los 30 días de operación. *Unidades en mega joules por tonelada de suelo seco (MJ/Ton_{ds}).*

Energía producida (MJ/Ton_{ds})			
CBCC	**Exp1**	**Exp2**	**Exp3**
1.52	1.27	1.58	4.36

Evaluando de forma general el desempeño de todos los experimentos prorrateando varios criterios (Tabla 7), habiendo asignado un puntaje de 5 a 1 (siendo 5 el mejor experimento y 1 el peor) por criterio, se observó que el Exp2 con una razón de carga de 5.0 gNP/Kg_{ds}, fue el mejor de los 5 experimentos, destacando especialmente en el porcentaje de remoción de lindano y su velocidad de remoción. En segundo lugar, se encontró el Exp3 con una razón de carga de 7.5 gNP/Kg_{ds}, siendo el mejor en la cantidad de energía producida entre los 4 experimentos con conexión eléctrica. En tercer lugar se encontró el control CBCC, en cuarto el Exp1, y finalmente, el CASC.

Tabla 6. Caracterización por curva de polarización en los días 0, 7 y 30 de operación.

Celda y cara	Tiempo (día)	R_{ext} (Ω)[a]	R_{int} (Ω)[b]	$P_{v\text{-}máx}$ (mW/m³)[c]	$P_{máx}$ (mW)[d]	$I_{v\text{-}max}$ (mW/m³)[e]	$E_{máx}$ (mV)[f]
CBCC: Cara A	0	56	89.14	1'203.56	0.1853	11'813.5	101.88
CBCC: Cara B		56	98.67	879.24	0.1354	10'097.1	87.07
Exp1: Cara A		56	157.75	432.02	0.0665	6'168.83	53.20
Exp1: Cara B		56	146.87	192.00	0.0295	5'296.53	38.65
Exp2: Cara A		56	130.53	976.34	0.1501	10'475.4	122.48
Exp2: Cara B		100	104.95	998.59	0.1537	10'760.6	111.80
Exp3: Cara A		100	105.65	883.37	0.1360	10'653.5	87.28
Exp3: Cara B		100	105.27	1'301.81	0.2004	12'932.9	105.95
CBCC: Cara A	7	56	89.14	1'203.58	0.1853	11'813.5	101.76
CBCC: Cara B		56	98.67	879.24	0.1354	10'097.1	87.80
Exp1: Cara A		56	123.35	441.07	0.0679	7'151.55	61.67
Exp1: Cara B		56	190.88	193.73	0.0298	4303.56	40.87
Exp2: Cara A		56	120.90	1'441.62	0.2220	9'675.3	149.10
Exp2: Cara B		100	104.95	998.58	0.1537	10'760.6	112.10
Exp3: Cara A		56	121.75	831.16	0.1279	8'913.9	84.66
Exp3: Cara B		56	120.01	1'201.87	0.1850	10'718.9	101.80
CBCC: Cara A	30	56	115.80	427.60	0.0658	7'041.51	60.72
CBCC: Cara B		56	122.09	334.90	0.0515	4'663.37	52.664
Exp1: Cara A		56	127.53	441.07	0.0679	7'151.55	61.67
Exp1: Cara B		56	133.07	193.73	0.0298	4'303.56	40.87
Exp2: Cara A		330	201.47	373.57	0.0575	2'711.25	137.78
Exp2: Cara B		100	135.25	417.43	0.0642	6'957.32	60.01
Exp3: Cara A		56	105.65	743.50	0.1360	9'189.61	87.28
Exp3: Cara B		56	96.34	1277.80	0.2004	11'155.77	105.95

Notas: [a] Resistencia externa, [b] Resistencia interna, [c] Potencia volumétrica máxima, [d] Potencia máxima, [e] Intensidad de corriente máxima, [f] Potencial máximo bajo la máxima potencia.

Tabla 7. Criterios tomados comparados para selección de mejor tratamiento.

Criterios	Exp1	Exp2	Exp3	CASC	CBCC
1.Remoción de lindano (%)	50.3	94.9	82.8	41.7	63.2
2. Velocidad de remoción (1/d)	0.55	0.82	0.64	0.56	0.07
3. Energía producida (MJ/Tonds)	1.3	1.6	4.4	0	1.5
Puntos totales	**6**	**14**	**13**	**5**	**7**

Nota: Dependiendo de los resultados obtenidos en cada categoría, se calificó el desempeño de cada experimento asignado un puntaje y una trama determinada tal y como se muestra en la tabla a continuación, asignando los puntajes de 5 a 1 por categoría (siendo 5 el mejor, y 1 el peor resultado).

Puntaje	Trama asignada
5	
4	
3	
2	
1	

IV. Conclusión

El uso de nanopartículas aumentó significativamente la remoción de lindano en los reactores bioelectroquímicos en los 30 días de operación, viéndose especialmente favorecida en los reactores Exp2 con una razón de carga de 5.0 gNP/kg_{ds}, obteniendo una remoción del 95% del plaguicida, siguiéndole el reactor Exp3, con una razón de carga de 7.5 gNP/Kg_{ds} y una remoción de 83%. Un punto a destacar en los RBEQ + NP es que del 40-50% de lindano es removido en las primeras 24 h de operación durante una fase de cinética rápida.

Por otro lado, la producción de energía se vio especialmente favorecida a mayor cantidad de nanopartículas añadidas, tal fue el caso del Exp3, con una razón de carga de

7.5 gNP/Kgds produciendo 4.3 MJ/ton_{ds} a los 30 días de operación. La celda CBCC y Exp2 produjeron una cantidad de energía muy similar, siendo de 1.52 y 1.58 MJ/ton_{ds} respectivamente. Sin embargo, en la celda Exp1, la cantidad de energía producida decayó significativamente, hasta 1.2 MJ/ton_{ds}.

El experimento 2 con razón de carga de 5.0 gNP/kg_{ds} destacó por su desempeño global, siguiéndole el Exp3, con una razón de carga de 7.5 gNP/kg_{ds}, siendo este último el mejor en producción de energía eléctrica. De esta manera, se concluye que el efecto de las tecnologías combinadas RBEQ + NP resulta efectiva para la remediación de suelos contaminados con lindano en un periodo de 30 días de operación.

V. Referencias

[1] F. de M. Guillen-Jiménez and B. Barragan-Huerta, "Lindano," *Rev. Sist. Ambient.*, vol. 2, no. 1, pp. 35–43, 2008.

[2] S. Wacławek, V. Antoš, P. Hrabák, M. Černík, and D. Elliott, "Remediation of hexachlorocyclohexanes by electrochemically activated persulfates," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, no. 1, pp. 765–773, 2016.

[3] S. L. Badea, C. Vogt, S. Weber, A. F. Danet, and H. H. Richnow, "Stable isotope fractionation of γ-hexachlorocyclohexane (lindane) during reductive dechlorination by two strains of sulfate-reducing bacteria," *Environ. Sci. Technol.*, 2009.

[4] K. M. Paknikar, V. Nagpal, A. V. Pethkar, and J. M. Rajwade, "Degradation of lindane from aqueous solutions using iron sulfide nanoparticles stabilized by biopolymers," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 6, no. 3-4 SPEC. ISS., pp. 370–374, 2005.

[5] V. Nagpal, A. D. Bokare, R. C. Chikate, C. V. Rode, and K. M. Paknikar, "Reductive dechlorination of γ-hexachlorocyclohexane using Fe-Pd bimetallic nanoparticles," *J. Hazard. Mater.*, vol. 175, no. 1–3, pp. 680–687, 2010.

[6] J. O. Tijani, O. O. Fatoba, and L. F. Petrik, "A review of pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds: Sources, effects, removal, and detections," *Water. Air. Soil Pollut.*, 2013.

[7] B. K. Singh and R. C. Kuhad, "Biodegradation of lindane (γ-hexachlorocyclohexane) by the white-rot fungus Trametes hirsutus," *Lett. Appl. Microbiol.*, 1999.

[8] J. C. Quintero, M. T. Moreira, G. Feijoo, and J. M. Lema, "Anaerobic degradation of hexachlorocyclohexane isomers in liquid and soil slurry systems," *Chemosphere*, vol. 61, no. 4, pp. 528–536, 2005.

[9] CEC, "North American Regional Action Plan on lindane and other Hexachlorocyclohexane Isomers: Final Evaluation Report," no. October, p. 45, 2013.

[10] S. KAUR and K. S. KHERA, "Pesticide toxicity and avifauna of Punjab," *ASIAN J. Anim. Sci.*, 2015.

[11] L. Peng, D. Deng, M. Guan, X. Fang, and Q. Zhu, "Remediation HCHs POPs-contaminated soil by activated persulfate technologies: Feasibility, impact of activation methods and mechanistic implications," *Sep. Purif. Technol.*, 2015.

[12] F. Fu, D. D. Dionysiou, and H. Liu, "The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment : A review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 267, pp. 194–205, 2014.

[13] H. Kim, H. J. Hong, J. Jung, S. H. Kim, and J. W. Yang, "Degradation of trichloroethylene (TCE) by nanoscale zero-valent iron (nZVI) immobilized in alginate bead," *J. Hazard. Mater.*, 2010.

[14] D. W. Elliott, H.-L. Lien, and W.-X. Zhang, "Degradation of Lindane by Zero-Valent Iron Nanoparticles," *J. Environ. Eng.*, vol. 135, no. 5, pp. 317–324, 2009.

[15] S. H. Joo and D. Zhao, "Destruction of lindane and atrazine using stabilized iron nanoparticles under aerobic and anaerobic conditions: Effects of catalyst and stabilizer," *Chemosphere*, vol. 70, no. 3, pp. 418–425, 2008.

[16] R. Singh, A. Singh, V. Misra, and R. P. Singh, "Degradation of lindane contaminated soil using zero-valent iron nanoparticles," *J. Biomed. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 1, pp. 175–176, 2011.

[17] I. San Román *et al.*, "Relevance study of bare and coated zero valent iron nanoparticles for lindane degradation from its by-product monitorization," *Chemosphere*, vol. 93, no. 7, pp. 1324–1332, 2013.

[18] Y. S. El-Temsah and E. J. Joner, "Effects of nano-sized zero-valent iron (nZVI) on DDT degradation in soil and its toxicity to collembola and ostracods," *Chemosphere*, 2013.

[19] B. Camacho-Pérez, "Biorrestauración de suelos arcillosos contaminados con agroquímicos utilizando reactores de suelos activados por lote en ambientes secuenciales," 2009.

[20] W. E. Varo-Arguello *et al.*, "Triphasic slurry bioreactors for the bioremediation of lindane-impacted soil under aerobic and anaerobic conditions," *Environ. Eng. Manag. J.*, vol. 11, no. 10, pp. 1811–1823, 2012.

[21] I. Robles-González, E. Ríos-Leal, R. Ferrera-Cerrato, F. Esparza-García, N. Rinderkenecht-Seijas, and H. M. Poggi-Varaldo, "Bioremediation of a mineral soil with high contents of clay and organic matter contaminated with herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using slurry bioreactors: Effect of electron acceptor and supplementation with an organic carbon source," *Process Biochem.*, vol. 41, no. 9, pp. 1951–1960, 2006.

[22] I. V. Robles-González, F. Fava, and H. M. Poggi-Varaldo, "A review on slurry bioreactors for bioremediation of soils and sediments," *Microb. Cell Fact.*, vol. 7, pp. 1–16, 2008.

[23] B. Camacho-Pérez *et al.*, "Preformance of an electrobiochemical slurry reactor for the treatment of a soil contaminated with lindane," *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, vol. 16, no. 3, pp. 217–228, 2013.

[24] R. Yuvakkumar, V. Elango, V. Rajendran, and N. Kannan, "1771_Yuvakkaur.pdf," vol. 6, no. 4, pp. 1771–1776, 2011.

[25] L. Breton-Deval, S. Rossetti, E. Ríos-Leal, B. Matturro, and H. M. Poggi-Varaldo, "Effect of Coupling Zero-Valent Iron Side Filters on the Performance of Bioreactors Fed with a High Concentration of Perchloroethylene," *J. Environ. Eng.*, 2016.

[26] B. Camacho-Pérez *et al.*, "Preformance of an electrobiochemical slurry reactor for the treatment of a soil contaminated with lindane," *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, vol. 16, no. 3, pp. 217–228, 2013.

[27] X. Q. Li, D. W. Elliott, and W. X. Zhang, "Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 31, no. 4, pp. 111–122, 2006.

[28] M. C. Luz and D. M. Bretón, "Desempeño de reactores de lecho fluidizado acoplados a filtros abióticos ante incrementos sustanciales de PCE," 2015.

[29] Y. P. Sun, X. qin Li, J. Cao, W. xian Zhang, and H. P. Wang, "Characterization of zero-valent iron nanoparticles," *Advances in Colloid and Interface Science*. 2006.

[30] F. S. Dos Santos, F. R. Lago, L. Yokoyama, and F. V. Fonseca, "Synthesis and characterization of zero-valent iron nanoparticles supported on SBA-15," *J. Mater. Res. Technol.*, 2017.

[31] M. Liu, M. Zhou, H. Yang, G. Ren, and Y. Zhao, "Titanium dioxide nanoparticles modified three dimensional ordered macroporous carbon for improved energy output in microbial fuel cells," *Electrochim. Acta*, vol. 190, pp. 463–470, 2016.

[32] B. Camacho-Pérez, "Biorrestauración de suelos agrícolas contaminados con agroquímicos utilizando reactores de suelos activados convencionales y electrobioquímico de nuevo tipo," *Tesis Dr. CINVESTAV*, 2014.

[33] R. H. Blanco-Mendoza, "Efecto del tipo de ensamble catódico sobre el desempeño de un reactor bioelectroquímico que remedia suelo

contaminado con lindano," Instituto Politécnico Nacional, 2017.
[34] S. Venkata Mohan, G. Mohanakrishna, S. Srikanth, and P. N. Sarma, "Harnessing of bioelectricity in microbial fuel cell (MFC) employing aerated cathode through anaerobic treatment of chemical wastewater using selectively enriched hydrogen producing mixed consortia," *Fuel*, vol. 87, no. 12, pp. 2667–2676, 2008.
[35] D. Halliday, R. Resnick, and J. Walker, *Fundamental of Physics Extended*. 2013.
[36] D. Das, *Microbial fuel cell: A bioelectrochemical system that converts waste to watts*. 2017.

Design of an airlift biorreactor to capture CO_2 from a gas emission from a boiler using the microalga Scenedesmus dimorphus

C. Arroyo, J.L.Contreras, C. Ramirez, and A. Pallares
Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, A. Sn. Pablo 180, Col. Reynosa, Ciudad de México, Código Postal 02200, México
jlcl@correo.azc.uam.mx

B. Zeifert
ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional. UPALM. Zacatenco, Ciudad de México, México.

Abstract
A process composed by a catalytic converter and three sequential Airlift photobioreactors containing the microalga *Scenedesmus dimorphus* was studied to capture CO_2, NOx, from emissions of a steam boiler which was burning diesel. A catalytic converter transformed a maximum of 78% of the CO present in the combustion gas. The effect of shear rate, light intensity and light/dark cycles on the biomass growth of the algae were studied. It was observed that at low shear rates (Re≈3200) the highest biomass was obtained. When the light intensity was 87.7 μmol $m^{-2}s^{-1}$, the photoinhibition of the microalga appeared. It was observed that the best light/dark period occurs in 16/8 h. The effects of light intensity and shear rate were important together with the light/dark cycle. We evaluated the volumetric mass transfer coefficient of CO_2 K_{La} using a mass balance of CO_2 using the Airlift reactors.

Keywords: Scenedesmus dimorphus, algae, Airlift reactor, CO_2 capture.

I. INTRODUCTION

Electricity generation in Mexico has proven to be a significant source of air pollution at the national level [1]. In 2015, the electricity sector produced 124.85 million of tons of CO_2, 205,787 tons of NOx and 60,968 tons of CO [2, 3]. In general, steam boilers produce pollutant gases such as CO, NO, NO_2, hydrocarbons, SO_2 and solid particles or soot. Given the need to regulate the emissions of these gases, there is a wide variety of post-combustion treatments, among which, are the chemical absorption and biological fixation processes using microalgae [4-6].

One of the limitations for the use of CO and NO emissions in the cultivation of microalgae is its low solubility of 0.0068 and 0.0026 g L^{-1}, respectively [7]. That is why they must first be transformed into more soluble compounds, such as CO_2 and NO_2 (0.0386 mol L^{-1} atm^{-1} and more than 1 mol L^{-1} in water respectively). The CO and NO can be burned catalytically to CO_2 and NO_2, using a catalytic converter with noble metals or metal oxides as catalysts. These converters, are composed of ceramic materials in the form of a honeycomb coated with alumina where metals like platinum are supported as active sites and other oxides such as CeO_2, TiO_2, ZrO_2, SiO_2-Al_2O_3 [8]. These converters can use the thermic energy of combustion gases to carry out the oxidation reactions [9].

Emissions from steam generators also contain volatile organic compounds (VOCs) such as polycyclic aromatic hydrocarbons, carcinogenic aldehydes or carbon in the form of soot. The conversion of unburned hydrocarbons to CO_2 is also carried out by the catalysts mentioned above. The presence of sulfur compounds such as SO_2 may also be present and depends on the quality of the fuel. In general, the diesel currently sold in Mexico city does not contain significant amounts of sulfur (<1 vol %), so it did not represent a problem in this study. To remove the soot formed by unburnt carbon particles, zeolite-based filters with Pt are used to retain and convert the particles to CO_2 [8]. Sequentially it is necessary to place a catalytic converter for the treatment of diesel combustion emissions. In our previous study, we have observed that the removal of NO_2 can be carried out in microalgae bioreactors as part of its metabolism; however, this was not the case for SO_2 since this gas decreases its growth at a concentration of 60 ppm [10].

As is known, there are two types of bioreactors for cultivating algae to sequester CO_2 that include open raceway ponds and closed bioreactors [11, 12]. The closed bioreactors allow better control of the operating conditions such as hydrodynamics, the sterilization process and increase of the fixation efficiency.

Among the closed bioreactors, there are the bubble columns (BC) and Airlift reactors (ALR), which consist of an inner tube (or riser) where the gas emission is bubbled at its base and an outer tube that surrounds the inner tube, (or downcomer) where a flow of liquid or culture medium

together with the gas flow forming a circular flow pattern, avoiding the need for mechanical agitation, which decreases the energy requirements [13]. It is known that the ALR have shown better mixing, better heat transfer and mass than the BC, due to the presence of the draft tube or riser together with the advantage of simple construction without moving parts [14, 15].

It is known that all nutrients in the culture medium, the mass transfer of CO_2, the intensity of the light, the gas holdup and the circulation rate of the liquid in the ALR, have a decisive role in the growth of biomass observed. Therefore, the rate of inlet gas flow leads to gas holdup and the velocity of circulation of the liquid either in the riser or in the downcomer [16, 17].

The optimal flow rate of the gas that allows an excellent gas-liquid mixture, has great importance in the growth of the microalgae since it will enable to control the pH and the concentration of the CO_2 and O_2 in the liquid-gas interface [18].

Microalgae and cyanobacteria can consume CO_2 for their growth and have the highest efficiency of conversion of CO_2 to O_2 and products for the synthesis of biomass [19]. The absorption of CO_2 by the microalgae depends on: the type and quantity of nutrients, the intensity of the light, the time of exposition of light, the temperature, the pH, the CO_2 concentration, the gas to liquid flow ratio, the type of reactor, the mass transfer coefficient of CO_2 and the microalgae species [20].

It has been reported that the microalgae, in general, can fix CO_2 concentrations of up to 20% (v/v) [21].

The objective of this work was to propose a two-stage process: the first consists in converting the emissions of a commercial steam generator, such as CO, NO, which are very little soluble in water, into their corresponding CO_2 and NO_2 oxides utilizing a catalytic converter. The second stage was to use these gases to feed the microalga *Scenedesmus dimorphus* which grows inside a battery of three airlift bioreactors with an internal loop with different hydrodynamics, light intensity, and light/dark cycles. This study is a proposal for the design of Airlift photobioreactors for the capture of CO_2 from emissions of steam generators.

II. MATERIALS AND METHODS

A. Materials

*1) Steam boiler***.** In this study gas emissions from a commercial steam boiler (Cleaver-Brooks) were used (Fig. 1a (a)). The steam boiler had a steam production of 627 Kg h^{-1}. The temperature of the gas emission was 150°C in the chimney (Figure 1a(k)) and its composition was: CO_2 14.1 ± 0.21 % (v/v), O_2 2.3 ± 0.3 % (v/v), CO 61 ± 5.5 ppm, hydrocarbons 0 % (v/v), NO 100 ±0.1 ppm and N_2 83.9 % (v/v). The fuel of this boiler was diesel (Fig. 1a(b)).

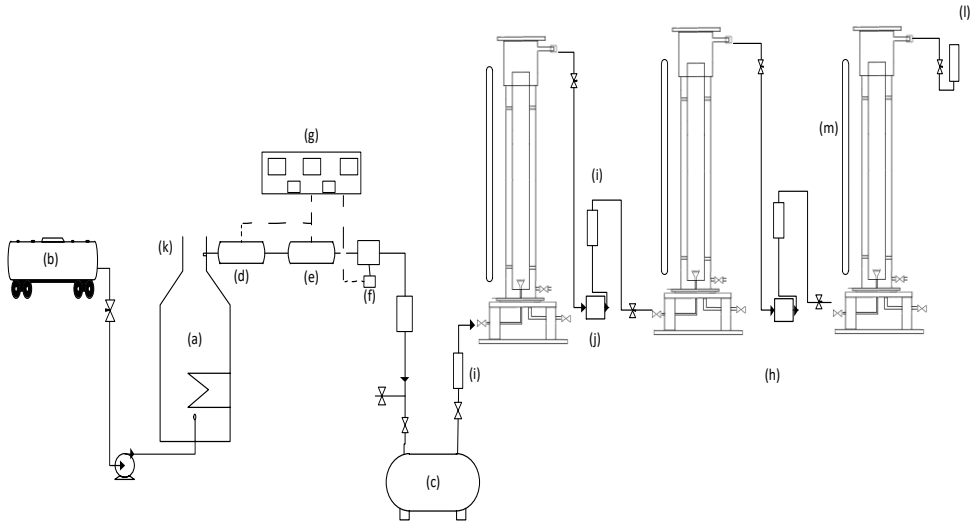


Fig.1a. Process of CO_2 capture from gas emissions. (a) Commercial steam boiler, (b) Diesel tank, (c) Combustion gas storage tank, (d) Soot filter, (e) Catalytic converter, (f) Gas compressor, (g) Control panel, (h) Biorreactors, (i) Rotameters, (j) small gas pump, (k) boiler chimney, (l) Isotermal box and (m) Lamps.

2) Catalytic Converter. It was used a commercial catalytic converter designed to convert the emissions of CO, NO, and hydrocarbons from a combustion engine that burns diesel. This converter had a cell density of 400 cell in^{-2} and was composed of a cordierite ceramic base with a layer of alumina, CeO_2, and Pt as the active material to carry out the combustion reactions. The converter had a length of about 15 cm with a diameter of 10 cm.

3) Airlift bioreactors. In this study, three Airlift bioreactors made of Shott glass (Germany) with a capacity of 4.271 L each one, were employed (Fig. 1b). These reactors were connected in series to a line of combustion gases coming from the storage tank (Fig. 1a(c)). The gas was bubbled into the bioreactors using air diffusers made of sintered glass (average pore diameter 0.16 mm) with a diameter of 3 cm (Fig. 1b), which at the same time kept the cultures in constant agitation.

Aquarium air pumps were used to pass the gas from one reactor to another. The gas flow was controlled by needle valves and rotameters. The bioreactors were placed inside an isothermal acrylic sheet chamber (27±1°C) with automatic temperature control. The light was provided by fluorescent lamps of 14 W (Fig. 1 a(m)). The light intensity was measured utilizing a luxometer (Steren, model HER-410).

To determine the profiles of the pressure within the riser tube as a function of the length, nine pressure sensors P10 to P55 (Fig. 1b) were inserted at distances of 5 cm.

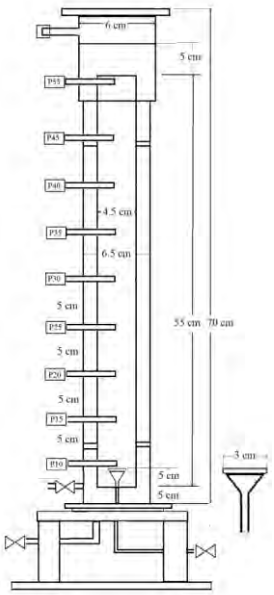


Fig. 1b. Schematic diagram of airlift reactor and its pressure sensors along the riser tube, using a sintering glass disperser.

4) Microorganism and Inoculum. The microalga *Scenedesmus dimorphus* was isolated from a lake located in Mexico City, (coordinates were: 19° 25' 57.389" N 99° 7' 59.549" W). This microalga was cultured for 12 days at 27±2 °C in culture medium BG-11[21]. Then, it was centrifuged and suspended in culture medium BG-11 without a carbon source, which was substituted by a gas mixture of air-CO_2 of 2% (v/v). This gas mixture was fed to the culture for 12 days through bubbling. The culture was carried out in Erlenmeyer flasks with occasional agitation and intensity of light of 17 µmol m^{-2} s^{-1} with periods of light/dark of 14/10, 16/8 and 24/0 h. The inoculum amount was 20% (v/v) of the work volume of each reactor [23].

5) Culture Media. For the cultivation and preservation of the microalga *S. dimorphus*, the BG-11 medium was used, in aqueous media and agar slant tubes. The BG-11 medium consisted of (mg L^{-1}): $NaNO_3$, 1500; $MgSO_4{\cdot}7H_2O$, 75; K_2HPO_4, 40; $CaCl_2{\cdot}2H_2O$, 36; Na_2CO_3, 20; Citric acid, 6; ferric citrate ammonium, 6; disodic EDTA, 1; H_3BO_3, 2.86; $MnCl_2{\cdot}4H_2O$, 1.81; $Na_2MoO_4{\cdot}2H_2O$, 0.39; $ZnSO_4{\cdot}7H_2O$, 0.222; $CuSO_4{\cdot}5H_2O$, 0.079; $Co(NO_3)_2{\cdot}\ 6H_2O$, 0.049 [21]. The culture medium was adjusted to pH 7.4, sterilized at 121 °C and 15 lb in^{-2} for 15 min before adding to the bioreactors.

B. Methods

1) Composition of the gas emission. The analyses of CO_2, CO, O_2, hydrocarbons (HC) and SO_2 was carried out in the gas emission of the steam boiler and also at the output of the airlift reactors. The analysis of CO_2, CO, and O_2 were carried out using a digital gas analyzer (Bacharach Model P/N 0024-7341). The hydrocarbons were analyzed using a gas chromatograph with FID detector (Varian 3400). The NOx were analyzed using a gas analyzer Testo 340, and finally, the analysis of SO_2 was made by precipitation of the SO_4^{2-} ion with $BaCl_2$ which generates a precipitated $BaSO_4$ that produces turbidity in water which can be measured spectrophotometrically at a wavelength of 420 nm [24].

2) Procedure to convert CO, NO, and Hydrocarbons. In this study, the gas flow of the emissions was 88.34 L min^{-1}, and it was compressed in a special tank of 300 L (Fig. 1a(c)) at a pressure of 100 psig until the boiler was turned off. The boiler combustion gases passed through a ceramic type filter to remove the soot (Fig. 1a(d)) and subsequently, the CO, NO and Hydrocarbons (HC) were oxidized by a catalytic converter (Fig. 1a(e)) designed to oxidize these compounds, to CO_2 and NO_2 at 350 ° C by means of a control of electrical resistance (Fig. 1a(g)) in order to achieve the highest conversion. These combustion gases were analyzed before and after the catalytic converter.

3) Characterization of the catalytic converter by SEM and EDS. To describe this converter it was used the scanning electron microscopy (SEM) and X-ray energy scattering spectrometry (EDS). The study of the micro-morphology of the catalytic converter was carried out in a microscope JOEL model JSM 6701F. Samples of the ceramic structure of the catalytic converter were vapored with a solution of Au/Pd to make them conductors; then, these were located on a graphite tape. To carry out the chemical analysis by EDS, it was incorporated a dispersive energy detector in the microscope.

4) Cultures. Nine cultures were carried out using this flue gas, where the effects of gas superficial velocity, the intensity of light, light/dark cycles on the growth of microalga *S. dimorphus* were evaluated. The flow rates were 0.05, 0.1 and 0.15 vvm (volume of gas per volume of liquid per minute), the light intensities studied were 27, 60.75 and 87.75 µmol m^{-2} s^{-1}, and the ligth/dark cycles were 14/10, 16/8 and 24/0 h.

The cultures were carried out in three bioreactors (Fig. 1a(h)) where the combustion gas passed through the catalytic converter. This gas was fed to the reactors continuously, and in series, so that, the gas that left a reactor served as a feed for the next reactor and so on. The temperature and the pH were maintained at 27 ± 1°C and 7 ± 0.5, respectively. The cultures were held for 12 days, taking a sample every 24 h.

5) Calculation of Gas holdup (φ_i). The gas Holdup is part of the fluid dynamics of airlift reactors and is defined as the volumetric fraction of the gas within the total volume of a gas-liquid dispersion [25].

$$\varphi_i = V_G/(V_L+V_G) \quad (1)$$

where the subindexes *L* and *G* indicate the liquid, and gas phase (often the solid phase is minimal) and the subscript *i* indicates the region of the reactor in which the holdup is being considered, which can be in the raiser (*r*), in the downcomer (*d*) or the total reactor (*T*). In our case the φ_r was calculated by the equation (2) for the riser using the liquid height before (h_i) and after the flue gas was injected (h_f).

$$\varphi_r = (h_f - h_i)/h_f \quad (2)$$

6) Calculation of superficial liquid velocity U_{lr} and U_{ld}. The superficial liquid velocity (*Ulr*) can be calculated using the equation (3), where *Ar* and *Ad* are de cross-sectional areas (m^2) of the riser and the downcomer respectively [26].

$$Ulr = 0.66(Ad/Ar)^{0.78}\,(Ugr)^{1/3} \quad (3)$$

$$Ugr = Q_g/Ar \quad (4)$$

Where Ugr is the superficial gas velocity (m s^{-1}), Q_g is the volumetric gas flow (m^3 s^{-1}). The value of 0.66 is for concentric tube airlift reactors [26].

For its part, the superficial velocity of the liquid in the downcomer *Uld* is:

$$Uld = Ulr\,(Ar/Ad) \quad (5)$$

The Reynolds numbers for the riser $(Re)_r$ and the downcomer $(Re)_d$ are calculated with equations (6) and (7):

$$(Re)_r = D_r\,Ulr\,(\rho/\mu) \quad (6)$$

$$(Re)_d = D_d\,Uld\,(\rho/\mu) \quad (7)$$

Where D_r is the diameter of the riser and D_d is the equivalent (annular) diameter of the dawncomer. The bubble rise velocity (U_b) can be calculated using the superficial gas velocity (U_{gr}) in a multiphase flow which is considered as a possible flow velocity in (m s^{-1}) using the equation (5) [13].

$$U_b = U_{gr}/\varphi_i \quad (8)$$

7) Calculation of shear rate (γ). For the determination of the shear rate (γ) from hydrodynamic principles, different mathematical models have been developed [27, 28], in which the rheological properties of the fluid are included or not. In our case, we have calculated the shear rate for superficial gas velocities from 0.0018 m s^{-1} (0.13 L min^{-1}) to 0.016 m s^{-1} (1.25 L min^{-1}).

In the model proposed by Merchuk and Ben-Zvi [28], the rheology of the culture medium is taken into account and also the injection of power (*P*) that supplies the gas in terms of pressure. The dissipation of energy produced by the bubbles seems a more accurate concept for the calculation of the global shear rate per time unit γ (s^{-2}).

$$\gamma = [P_1\,U_{gr}\,\ln(P_1/P_2)/a_b\,L_R^2\,k]^{1/n} \quad (9)$$

Were *k* is the fluid consistency index (Pa.s^n) where k is the viscosity of the culture for Newtonian liquids, a_b is the specific interfacial area (m^{-1}), L_R is the aerated reactor height, *n* is the flow behavior index (n = 1 for Newtonian fluid), P_1 is the pressure at the top of the reactor (atm), P_2 is the pressure at the bottom of the reactor (atm). The calculation of interfacial area "a_b" can be made using the equation 10, which takes into account the liquid rheology and the gas superficial velocity [29].

$$a_b = 0.0465\,(U_{gr}^{\,n}/k)^{0.51} \quad (10)$$

9) Mass balance of CO_2 in the culture. The evolution of inorganic carbon in the liquid phase (C_T), during the algae growth, can be determined by knowing the alkalinity and the pH profiles as a function of time, which are associated with photosynthetic consumption of CO_2 and CO_2 stripping according to the equation (11) [30]:

$$dC_T/d_t = Kla\,[(CO_2^*)-(CO_2)] - Fc \quad (11)$$

Where K_La (h^{-1}) is the overall volumetric mass transfer coefficient for the CO_2, (CO_2*) (mol L^{-1}) represents the saturation concentration of CO_2 in the liquid phase obtained by the Henry equation, and *Fc* (molCO_2 $L^{-1}h^{-1}$) represents the CO_2 consumption rate by the microalgae photosynthetic activity. In the case of calculation of (CO_2*), using the Henry equation: $(CO_2^*) = P_{CO2} / H_{CO2}$, the H_{CO2} constant, can be expressed in (atm L mol^{-1}) as a function of temperature and salinity [31], being more dominant the temperature.

Also, another simpler equation that has been used to calculate the coefficient H_{CO2} in (Pa.m^3 mol^{-1}) only in function of the temperature of the culture in Kelvin degrees (K) is the equation (12) [32]:

$$H_{CO2} = \exp\,[11.25-395.9/T-175.9] \qquad (12)$$

We chose this equation to evaluate H_{CO2} at 27°C (300 K), and the value was 0.034 (mol L^{-1} atm^{-1}).

9) Determination of Biomass by Optical Density. The microalga biomass was measured by optical density with a spectrophotometer (Spectronic Inst. model 21D) at 678 nm. The readings obtained were interpolated on a calibration curve relating the optical density with the dry weight of *S. dimorphus*. The dry weight of the microalga was measured by filtering 10 ml aliquots through Whatman filter paper No. CF/A. (1.6µm pore size). Each filter was dried at 50°C to constant weight. It was found the relationship between optical density and biomass concentration as following:

$$y = 0.5847x + 0.0112 \qquad (R^2) = 0.9995 \qquad (13)$$

Where *y* refers to the biomass concentration (g L^{-1}) and *x* refers to the optical density (OD_{678}).

10) pH, alkalinity, and concentration of dissolved inorganic carbon (C_T). The concentration of the alkalinity (alk) was determined by titration with HCl, and the pH was controlled using a digital pH meter (Conductronic 20), and these determinations were used to calculate the concentration of dissolved inorganic carbon (C_T) following the equations used by [33-35]. In this case, it is assumed that in equilibrium the equations (15) and (16) all chemical species represented the dissolved total inorganic carbon (C_T) and the CO_2 concentration in equilibrium was higher than that of H_2CO_3.

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^- \qquad Kw = [OH^-][H^+] = 10^{-14} \qquad (14)$$

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+ \qquad K_1 = [HCO_3^-][H^+]/[CO_2] = 10^{-6.381} \qquad (15)$$

$$HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+ \qquad K_2 = [CO_3^{2-}][H^+]/[HCO_3^-] = 10^{-10.377} \qquad (16)$$

The total concentration of inorganic carbon is given by:

$$[C_T] = [CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \qquad (17)$$

The alkalinity for the culture is the sum of the anions present minus the concentration of the protons $[H^+]$.

$$[Alk] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \qquad (18)$$

The total inorganic carbon in the culture can be obtained as a function of the alkalinity, the pH, and the ionization fractions (α_0, α_1 and α_2) equation (19). The concentration of $[OH^-]$ is determined by calculating the concentration of $[H^+]$ in accordance with the equations (14) and (20)

$$CT = [Alk]-[OH^-]+[H^+]/(a_1+2a_2) \qquad (19)$$

$$[H^+] = 1x10^{-pH} \qquad [OH^-] = 1x10^{-14}/1x10^{-pH} \qquad (20)$$

The ionization fractions (α_0, α_1 and α_2) of each species at equilibrium can be obtained using the pH and the ionization constants K_1 and K_2 in accordance with:

$$a_0 = 1/\,(1+K_1/[H^+]+K_1K_2/[H^+]^2) \qquad (21)$$

$$a_1 = 1/\,(1+[H^+]^2/K_1K_2+[H^+]/K_2) \qquad (22)$$

$$a_2 = 1/\,(1+[H^+]^2/K_1K_2+[H^+]/K_2) \qquad (23)$$

The concentrations of $[CO_2]$, $[HCO_3^-]$, and $[CO_3^{2-}]$ can be obtained using the equations (25) to (27).

$$Alk = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] = \alpha_1(C_T) + 2\alpha_2(C_T) \qquad (24)$$

$$[CO_2] = \alpha_0(C_T) \qquad (25)$$

$$[HCO_3^-] = \alpha_1(C_T) \qquad (26)$$

$$[CO_3^{2-}] = \alpha_2(C_T) \qquad (27)$$

11) Determination of the overall volumetric mass transfer coefficient for CO_2 (K_La). The values of K_La can be obtained by integration of the equation (6) or also calculating the production rates of dissolved inorganic carbon as a function of time, plus the CO_2 fixation rate (*Fc*) by the biomass. These values can be optimized using the solver tool in the Windows Excel spreadsheet.

12) Calculation of CO_2 Fixation rate. The CO_2 fixation rate (*Fc*) (g CO_2 L^{-1} d^{-1}) represents the concentration of CO_2 that microalgae can consume per day and is given by [22]:

$$Fc = P\,[0.5139/12]44 \qquad (28)$$

$$P = \Delta X/\Delta t \qquad (29)$$

Where *P* is the maximum biomass productivity [22], (g cel L^{-1} d^{-1}), ΔX was the difference between the maximum biomass (Xmax) and the initial biomass (*Xo*) (g L^{-1}) and Δt

was the culture time (days). 51.39 wt % is designated as the carbon content of microalgae dry biomass by [19]; 12 (g mol^{-1}) and 44 (g mol^{-1}) represents the molecular weights of carbon and CO_2, respectively. The typical molecular formula of microalgal biomass is $CO_{0.48}H_{1.83}N_{0.11}P_{0.01}$ [19]. The composition in weight percent that results is: $C_{51.39}O_{32.89}H_{7.83},N_{6.59}P_{1.3}$.

III. RESULTS

1) Performance of the catalytic converter. The average composition of the flue gases that produce the steam boiler is shown as follows: CO_2 14.1 ± 0.21% (v/v), O_2 2.3 ± 0.3% (v/v), CO 171±5.52 ppm, NO 100 ± 0.1 ppm, HC 0% (v/v), N_2 83.9% (v/v). This equipment was constantly generating steam, and no significant changes in operation were observed. After carrying out 4.5 hours of operation, intermittently with periods of operation of 40 minutes, the concentrations of the gases after passing through the converter were: CO_2 14.40 % (v/v), O_2 2.30 % (v/v), CO 37 ppm, NO 10.2 ppm, HC 0% (v/v), N_2 83.3% (v/v). The catalytic converter transformed 78 % of the CO to CO_2 and 89.8 % of NO to NO_2 in the flue gas. The chromatographic analysis of the emissions (Varian 3400) showed the presence of small amounts of aldehydes such as acetaldehyde and acrolein (< 22 ppm) which were not observed at the output of the converter.

2) Characterization of the catalytic converter. Employing SEM, it was possible to observe in Fig. 2(a) an image of a cross-section of the cordierite monolith with an increase of 25X. In Fig. 2(b), there was an amplification of 200X, and in Fig. 2(c) we have an increase of 700X.

In Fig. 2(a) the well-defined honeycomb ceramic structure was observed, in Fig. 2(b), the wall of the monolith was observed with a small layer of alumina on its surface; in Fig. 2(c) the alumina with a porous structure was observed. The analysis of the ceramic structure by EDS of the catalytic converter and the average composition of at least three analyses of the studied region are shown in Table 1. The active compounds are Pt, CeO_2, and Al_2O_3.

Table 1. Chemical analysis of the catalytic converter by EDS for the monolithic structure and the active film.

Chemical Element	In the monolith structure (wt %)	In the supported Active Phase (wt%)
O_2	50.04	41.26
Mg	7.32	5.45
Al	17.73	18.59
Si	24.91	15.18
Ce	0	16.2
Pt	0	3.33

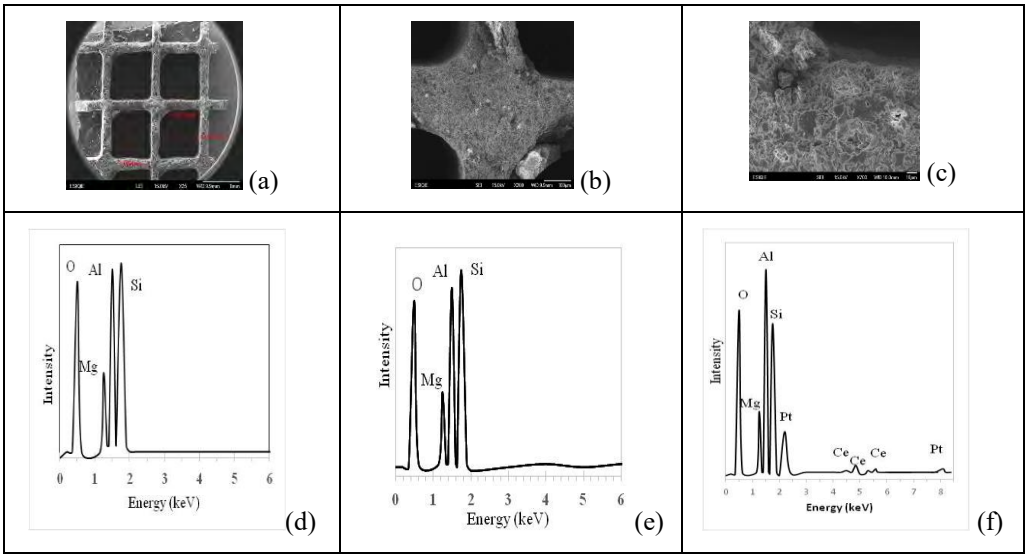


Fig. 2. Micrograph of the monolith structure observed with magnification of 25X (a), 200X (b) and 700X (c). The corresponding EDS analysis of the monolith structure, is shown in Fig. 2(d), Fig. 2(e) and the analysis on the alumina layer Fig. 2(f) with the active metals, Ce and Pt.

4. DISCUSION

1) Effect of the hydrodynamics of the reactor Airlift on the algae growth. The effect of the flow rates of 0.05, 0.1 and 0.15 vvm on algae growth (Fig. 3a), on the Reynolds number (Re), on the superficial gas and liquid velocities (Ugr and Ulr), on the gas holdup in the riser (φ_r), (Table 3), on the global shear rate γ in the riser (Figs. 3b and 3c), and on the volumetric mass transfer coefficient of CO_2 (K_La) (Fig. 4), was evaluated to help to explain these cultures.

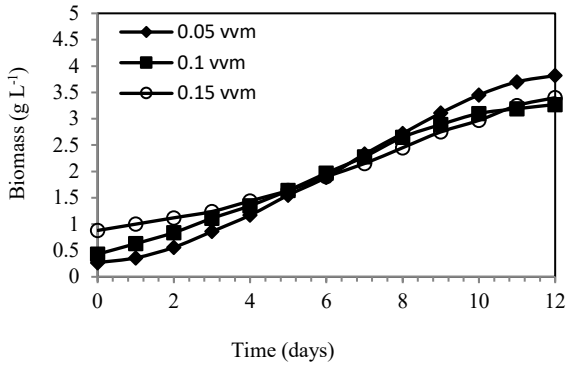


Fig. 3(a). Effect of the flow rate on growth of *S. dimorphus.*

It was observed that the growth rate of biomass was proportionately higher for the culture cultivated with lower flow velocity (Fig. 3a), in the following order: C1 > C2 ≈ C3.

As shown in Fig. 3(b) as the gas flow or the superficial gas velocity in riser (*Ugr*) increases, the velocity of the liquid in the riser (*Ulr*) and the downcomer (*Uld*) increases.

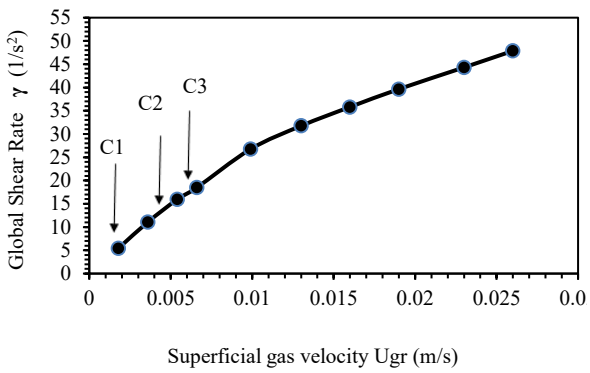


Fig. 3(b). Effect of the superficial gas velocity Ugr on the global shear rate γ.

In the same way, the gas holdup φ_r, and the numbers of Re increased from 3121 to 9362 (Table 3).

Table 3. Effect of the superficial gas velocity Ugr on the hydrodynamic parameters in each of the airlift bioreactors.

Qg (L min^{-1})	Ug (m s^{-1})	Ulr (m s^{-1})	Uld (m s^{-1})	Ub (m s^{-1})	φ_r	Re_r	Re_d
0.137	0.0018	0.00078	0.00032	0.367	0.0049	3121	902
0.275	0.0036	0.0015	0.00065	0.439	0.0082	6241	1805
0.412	0.0054	0.00234	0.00098	0.337	0.016	9362	2708

It is clear that a turbulent regime prevails (Re > 2100) within the riser. Even in the downcomer, the turbulent regime is observed at the highest flow (culture C3). With these three experiments, it is found that the best growth of biomass occurs in the culture C1 concerning cultures C2 and C3 and it demands flow patterns with numbers of Re less than 6200 and gas holdups less than 0.0082, while the light intensity and the light/dark cycle remain constant. The culture C1 showed the maximum biomass of 3.8 g L^{-1} (Table 2) and the maximum Fc (0.53 g CO_2 L^{-1} d^{-1}).

Also, it was observed that the exponential growth phase continued beyond day 12. This behavior was probably due to better gas exploitation inside the reactor, derived from a lower CO_2 stripping caused by the low fed gas flow [36].

Meanwhile, for the cultures C2, and C3 with higher flow rates of 0.1 and 0.15 vvm the maximum biomass were of 3.27 and 3.4 g L^{-1}, respectively (Table 2). This decrease is explained because it is known that algae are sensitive to shear rates [25]. It has been mentioned that the Kolmogoroff model of isotropic turbulence [37] indicates that a severe damage can occur at relatively large values of the eddy length scale. This model contemplates a parameter of length or size of the eddy where the energy begins to be dissipated by the viscous resistance.

It was evaluated the global shear rate profile against riser length. It can be seen that in the position of the bubbler there are the highest shear rate (at 10 cm height of the bioreactor) and as the flow of bubbles increases, the shear rate decreases until reaching an average value at a height of 20 cm along the riser tube (Fig. 3c).

Table 2. Biomass, CO_2 Fixation rate and Fc of the cultures.

Culture	Light Intensity (µmol m^{-2} s^{-1})	Light/dark cycle (h)	Gas Flow (vvm)	Biomass (g L^{-1})	Fc ($g_{CO2}L^{-1}h^{-1}$)
C1	76.27	12/12	0.05	3.8	0.53
C2	76.27	12/12	0.10	3.27	0.49
C3	76.27	12/12	0.15	3.4	0.41
C4	27	14/10	0.1	1.55	0.23
C5	60.75	14/10	0.1	1.85	0.28
C6	87.75	14/10	0.1	0.54	0.20
C7	60.75	16/8	0.1	4.73	0.80
C8	60.75	24/0	0.1	4.79	0.69
C9	76.27	14/10	0.1	3.25	0.46

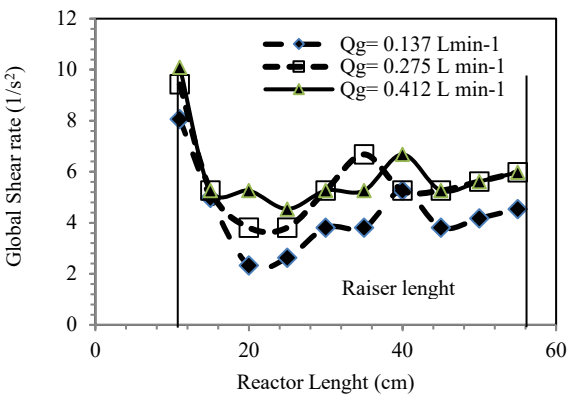


Fig. 3(c). Global shear rate in the riser tube in function of the length of the reactor for the three gas flows studied

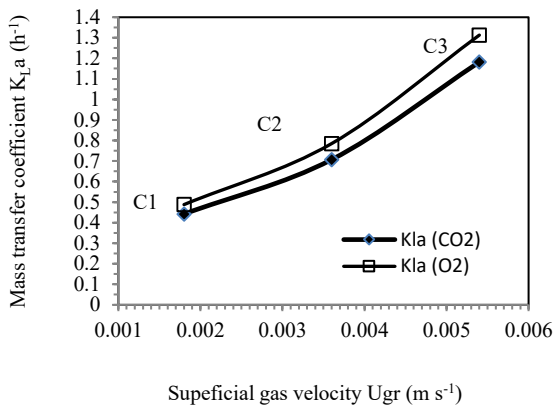


Figure 4. Effect of the superficial gas velocity Ugr on the volumetric mass transfer coefficient of CO_2 and O_2 (K_La_{CO2}) and (K_La_{O2}).

As is logical, the global shear rate (γ) increase with the increase of the superficial gas velocity for the cultures in the following order: C3 > C2 > C1 as they are marked in Fig. 3 (b). This same behavior is observed with the volumetric mass transfer coefficients (K_La) for CO_2 and O_2 as shown in Fig. 4.

This means that at higher superficial gas velocities a higher mass transfer of either CO_2 or O_2 could be expected; however, it seems that in our results this does not happen and the global shear velocity could have a more significant effect than the mass transfer predicted by the K_La values of the Fig. 4.

2) Effect of the light intensity on the growth of Scenedesmus dimorphus. In these experiments, the cultures C4, C5, and C6 with intensities of light of 27, 60.75 and 87.75 µmol m^{-2} s^{-1} respectively were evaluated. These intensities were used with a constant light/dark cycle of 14/10 h. In the first experiment C4 at a light intensity of 27 µmol m^{-2} s^{-1}, it was observed that there was a low growth of biomass, reaching a maximum biomass value of 1.55 g L^{-1} (Fig. 5).

It was also noted that the exponential growth phase was low and extended until 12 days of cultivation. The Fc was 0.231 g CO_2 L^{-1} d^{-1}. This behavior was probably due to the low intensity of light to which the microalga was exposed, so that, the growth was photo-limited [38].

In the culture C5 increasing the light intensity to 60.75 µmol m^{-2} s^{-1}, the microalga had a better growth compared to the culture carried out at 27 µmol m^{-2} s^{-1}, reaching a maximum biomass value of 1.85 g L^{-1}. Besides, the exponential phase was reduced to 9 days (Fig. 5) and the Fc was 0.33 g CO_2 L^{-1} d^{-1}.

After that, in the culture C6, the light intensity was increased to 87.75 µmol m^{-2} s^{-1}, and *S. dimorphus* grew until two days, then the biomass decreased reaching values close to 0.02 g L^{-1} (Fig. 5), and the Fc was 0.2 g CO_2 L^{-1} d^{-1}. In this last culture C6, we found photoinhibition caused by the excess of light to which the microalga was exposed as it has been reported [39, 40] that excessive light causes damage to the protein D1 that forms part of the center of reaction of the photosystem II [41], leading to inactivation of photosynthesis and therefore there was no growth**.** The culture C9 showed similar results that the culture C2, the sole difference was the light/dark period.

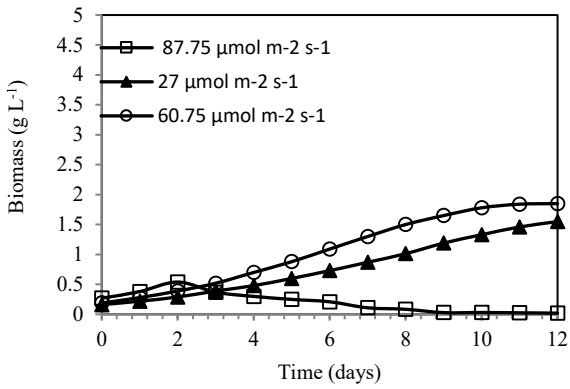


Fig.. 5. Effect of the light intensity on growth of *S. dimorphus*.

3) Effect of the light/darkness cycle on the growth of S. dimorphus. In these cultures, the light intensity of 60.75 µmol m^{-2} s^{-1} remained constant, and the light/dark cycles of 14/10 (culture C5), 16/8 (culture C7) and 24/0 h (culture C8) on the growth of the microalga were evaluated.

It was observed that the biomass had a remarkable increment in the culture C7 with a cycle of 16/8 h, since the maximum value was of 4.73 g L^{-1} compared to the culture with the light/dark cycle 14/10 h (culture 5), which had a maximum biomass of 1.85 g L^{-1} (Fig. 4b) and the Fc was 0.28 g CO_2 L^{-1} d^{-1}.

In the culture C8 where the light was kept on all the time (cycle 24/0) the production of biomass very close to the biomass of the culture C7 which suggests that the correct light intensity in this bioreactor is 60.75 µmol m^{-2} s^{-1} (Fig. 6).

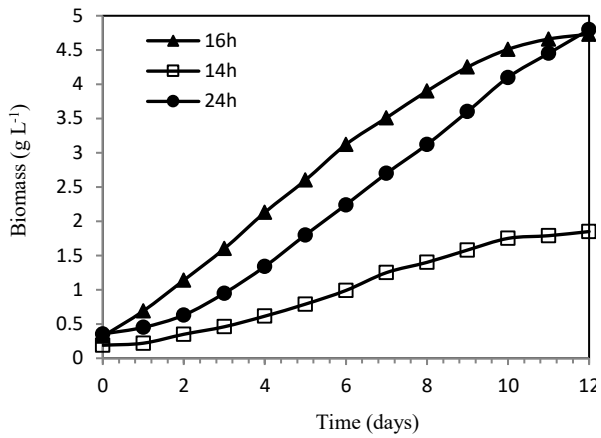


Figure 6. Effect of the light/dark cycles on growth of *S. dimorphus.*

These results indicate that light of moderate intensity with a long period of time could increase the growth of biomass. Basu et al. [42] exposed the microalga *S. obliquus* SA1 to a light intensity of 74.2 µmol m^{-2} s^{-1}, with a light/dark cycle of 14/10 h, that was fed with 13.8% CO_2. They obtained 4.86 g L^{-1} of biomass at 34 days of culture. Also, their Fc was of 0.225 g CO_2 L^{-1} d^{-1}which was lower than our results.

Thawechai et al. [43] conducted a study in which *Nannocloropsis sp*. was exposed to several light intensities combined with light/dark cycles and observed that at light intensities of 80 and 120 µmol m^{-2} s^{-1} with light/dark cycle of 16/8 h, the biomass reached its maximum values, but when they increased the period to 24 h of continuous light the biomass did not show any growth. This result was due to the fact that a high intensity of light was coupled with a prolonged period of light, leading to an interruption of growth and subsequent cell death.

IV. CONCLUSIONS

The effect of shear rate, light intensity and light/dark cycles on the biomass growth of the *S. dimorphus* algae were studied. It was observed that at low shear rates (Re≈3200) the highest biomass was obtained. When the light intensity was 87.7 µmol $m^{-2}s^{-1}$ the photoinhibition of the microalga appears. It was observed that the best light/dark period occurs in 16/8 h. The effects of light intensity and shear rate are more important than the light/dark cycle and the volumetric mass transfer coefficient. Finally, a catalytic converter for diesel machines converted 78 % of CO from the combustion gases.

V. ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge the scholarship provided by the National Council of Science and Technology (CONACYT) and the financial support of the Metropolitan Autonomous University- Azcapotzalco, Mexico.

VI. REFERENCES

[1] M.T. López, M. Zuk, V. Garibay, G. Tzintzun, R. Iniestra, and A. Fernández. Health impacts from plant emissions in Mexico. Atmospheric Environment, vol. 39, pp. 120 – 1199, 2005.

[2] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. 2019. Inventario Nacional de Emisiones de Contaminantes Criterio 2016. Disponible en: https://www.gob.mx/semarnat/documentos/documentos-del-inventario-nacional-de-emisiones

[3] Instituto Nacional de ecología y cambio climático. 2018. Inventario nacional de emisiones de gases y compuestos de efecto invernadero 2015. Disponible en: https://www.gob.mx/inecc/acciones-y programas/inventario-nacional-de-emisiones-de-gases-y-compuestos-de-efecto-invernadero

[4] B. Wang, Y.Q. Li, Wu.; Lan, C.Q. CO_2 bio-mitigation using microalgae. Appl Microb. Biotech. 2008, 79, 18 – 707.

[5] C.L Chiang, C.M Lee, and P.C Chen. Utilization of the cyoanobacteria *Anabaena sp*. CH1 in biological carbon dioxide mitigation processes. Bioresour. Technol, vol. 102(9), pp. 5400-5405, 2011.

[6] Kaithwas, A.; Prasad, M.; Kulshreshtha, A.; Verma, S. Industrial waste derived solid adsorbents for CO_2 capture: a mini review, Chem. Eng. Res. 2012, 90(10), 1632-1641,

[7] Perry, R.H.; Chilton, C.H. Chemical Engineer's Handbook. Ed. McGraw-Hill Kogakusha, LTD, 1973, pp. 3 – 18.

[8] Tilman, W.; Beutel, J.C.; Dettling, D.O.; Hollobaugh and Torsten W.; Mueller-Stach. , Pt-Pd Diesel oxidation catalysts with CO/HC light off and HC storage function 2009. US Patent, Dec.31, 2009. US Patent No. 20090320449A1.

[9] Iljeong Heo, Michelle H. Wiebenga, JasonR.Gaudet,1, In-SikNam, WeiLi ,Chang Hwan Kim, Ultra low temperature CO and HC oxidation over Cu-based mixed oxides for future automotive applications, Appl. Catal. B: Environm, 2014,160-161,365-373.

[10] Arroyo Gómez C.A. Biofixation of CO_2, NO and SO_2 present in the gases of Thermoelectric plants using a microalgae. Master Thesis. Metropolitan Autonomous University Azcapotzalco, Mexico City, 2015.

[11] Kasiri, S.; Ulrich, A.; Prasad, V. Optimization of CO_2 fixation by *Chlorella kassleri* cultivated in a closed raceway pohotobioreactor. Bioresour. Thechnol 2015, 194, 144-155, doi: 10.1016/j.biortech.2015.07.017.

[12] Razzak, S.A., Hossain, M.M.; Lucky, R.A.; Bassi, A.S.; De Lasa, H. Integrated CO_2 capture, wastewater treatment and biofuel production by microalgae culturing-a review. Renewable Sustainable Energy Rev 2013, 27,622-653.

[13] Chisti Y., Airlift Bioreactors. Elsevier Applied Science, 1989, New York.

[14] Chen Z., Jiang Z., Zhang J., Zhang J., Numerical and experimental study on the CO_2 gas-liquid mass transfer in flat-plate airlift photobioreactor with different baffles. Biochem. Eng. J. 2016.106,129-138,

[15] Chisti Y. Pneumatically agitated bioreactors in industrial and environmental bioprocessing: hydrodynamics, hydraulics, and transport phenomena, Appl. Mech. Rev. 1998, 51, 33-112.

[16] Bitog, J.P.P.; Lee, I.B.; Oh, H.M.; Hong, S.W.; Seo, I.H.; Kwon, K.S. Optimized hydrodynamic parameters for the design of photobioreactors using computational fluid dynamics and experimental validation. Biosyst. Eng. 2014, 122, 42- 61.

[17] Nayac, B.K.; Roy, S.; Das, D. Biohydrogen production from algal biomass (*Anabaena sp*. PCC7120) cultivated in airlift photobioreactor. Int. J. Hydrogen Energy, 2014,39(14), 7553-7560.

[18] Kumar, K.; Dasgupta, C.N.; Nayak, B.; Lindblad, P.; Das, D. Review. Development of suitable photobioreactors for CO_2 sequestration addressing global warming using Green algae and cyanobacteria. Bioresour. Technol., 2011,102, 4945 – 4953,

[19] Chisti, Y. Biodiesel from microalgae, Biotechnol. Adv. 2007, 24, 294-306,

[20] Cheng, J.; Huang, Y.; Feng, J.; Sun, J.; Zhou, J.; Cen, K. Improving CO_2 fixation efficiency by optimizing Chlorella PY-ZU1 culture conditions in sequential bioreactors . Bioresour. Thechnol., 2013,144, 321-327

[21] Chang, E.H., Yang, S.S., Some characteristics of microalgae isolated in Taiwan for biofixation of carbon dioxide. Bot. Bull. Acad. 2003, 44, 43 – 52.

[22] Jiang Y., Zhang W., Wang J., Chen Y., Shen S., Liu T., Utilization of simulated flue gas for cultivation of *Scenedesmus dimorphus*. Bioresourse Technology. 2013, 128, 359 – 364,

[23] Olguín E. J., International Training Course. The use of microalgae for the removal of pollutants and for the production of biofuels. Xalapa, Veracruz, Mexico, 2013.

[24] American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control

Federation. Standard Methods for examination of water and wastewater. 1992, pp: 2-33 – 2-43.

[25] Merchuk J.C., Gluz. M., Bioreactors, air lift reactors, Wiley Online Library. 2002, pp. 320-352. Available on https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jctb.28041024.

[26] Chisti M.Y., Halard L B., Moo-Young M. Chem. Eng. Sci., 1988,43, 451–457,

[27] Shi L.K., Riba J.P., Angelino H., Estimation of effective shear rate for aerated non-Newtonian liquids in airlift bioreactor. Chem. Eng. Comm. 1990, 89, 25-35.

[28] Merchuk J.C., Ben-Zvi (Yona) S., A novel approach to the correlation of mass transfer in bubble columns with non-Newtonian liquids. 1992, 47(13/14), 3517-3523,

[29] Shumpe, A., Deckwer W.D., Gas holdups, specific interfacial area, and mass transfer coefficients of aerated carboxy methyl cellulose solutions in a bubble column. Ing. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1982, 21, 706-711,

[30] Valdés F.J., Hernández M.R., Catalá L., Marcilla A., Estimation of CO_2 stripping/CO_2 microalgae consumption ratios in a bubble column photobioreactor using the analysis of the pH profiles. Application to *Nannochloropsis oculata* microalgae culture. Bioresource Technology. 2012. 119, 1-6,

[31] Millero Frank J., Thermodinamics of the carbon dioxide system in the oceans. Geochim.Cosmochim.1995. Act.59, 661-677,

[32] Royce, P. N. C., Thornhill, N. F., Estimation of dissolved carbon dioxide concentrations in aerobic fermentations, AICHE J. 1991, 37(11), 1680-1686,

[33] Brune D.E., Novak J.T., The use of Carbonate Equilibrium Chemistry in Quantifying Algal Carbon Uptake Kinetics. European J Appl Microbiol Biotechnol. 1981, 13, 71-76.

[34] Camacho Rubio F., Acién Fernández F.G., Sánchez Pérez J.A., García Camacho F., Molina Grima E. Prediction of disolved Oxigen and Carbon Dioxide Concentration Profiles in Tubular Photobioreactors for Microalgal Culture. Biotechnology and Bioengeneering. 1999, 62 (1), 71- 86,

[35] Livansky K. Losses of CO_2 in outdoor mass algal cultures: Determination of the mass transfer coefficient K_L by means of measured pH course in $NaHCO_3$ solution. Algological Studies. 1990, 58, 87 – 97.

[36] Contreras, E.M., Carbon dioxide stripping in bubble columns, Ind. Eng. Chem. Res., 2007, 46, 6332-6337.

[37] Landau L.D. a L. 1975, Fluid Mechanics, vol. 6, Pergamon, Oxford, U.K., 115-123.

[38] Xue S., Su Z., Cong W. Growth of *Spirulina platensis* enhanced under intermitent illumination. Journal of Biotechnology. 2011, 151, 271 – 277,

[39] Powles S.B., Photoinhibition of Photosynthesis Induced by Visible Ligth. Annu. Rev. Plant. Physol. 1984, 35, 15.

[40] Camacho Rubio F., García Camacho F., Fernández Sevilla, Chisti Y., Molina Grima E., A Mechanistic Model of Photosynthesis in Microalgae. Biotechnology and Bioengineering, 2003,81(4), 459- 473,

[41] Lehninger A.L., Cox M.M., Nelson D.L., Principles of Biochemistry. Fifth Ed. 2008. EE.UU. ISBN-10: 1464126119, ISBN-13: 978-1464126116

[42] Basu S., Roy A.S., Mohanty K., Ghoshal A.K., Enhanced CO_2 sequestration by a novel microalga: *Scenedesmus obliquus* SA1 isolated from bio-diversity hotspot region of Assam, India. Bioresource Technology. 2013, 143, 369 – 377,

[43] Thawechai T., Cheirsilp B., Louhasakul Y., Boonsawang P., Prasertsan P., Mitigation of carbon dioxide by oleaginous microalgae for lipids and pigments production: Effect of light illumination and carbon dioxide feeding strategies. Bioresource Technology. 2016, 219, 139–149,

Evaluación de los gases efecto invernadero producidos por el consumo de electricidad en la UAM Azcapotzalco

Ana Laura González Pérez, Sylvie Jeanne Turpin Marion yEduardo Campero Littlewood
Exalumna de la Licenciatura de Ingeniería Ambiental, Profesora y Profesor del Departamento de Energía
Unidad Azcapotzalco UAM
Ciudad de México, México
ana.gop2@gmail.com, stm@azc.uam.mx y ecl@azc.uam.mx

Resumen—**En este trabajo se determina la cantidad de emisiones de Gases Efecto Invernadero (GEI) que se presentan por cada kilowatt-hora que consume la Unidad Azcapotzalco de la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM-Azc). El resultado se obtiene mediante la estimación que se hace de las emisiones de las diferentes centrales generadoras que tiene la red de alimentación de la Ciudad de México y del porcentaje de generación horaria de cada una de estas centrales en los siete días de una semana. Se usaron factores de emisión GEI del ciclo de vida de los combustibles que usan esas centrales del Sistema Eléctrico Nacional. Se ajustaron los factores de emisión por tipo de tecnología y se obtuvieron emisiones horarias de CO2 equivalente (eq). Se midió el consumo horario de energía eléctrica de la UAM-Azc y se determinaron las emisiones de CO2 eq para cada hora.**

El resultado muestra que a pesar de que en las horas pico la demanda eléctrica es cubierta por centrales hidráulicas, las emisiones de la UAM-Azc resultan con un comportamiento proporcional a la demanda eléctrica. Se plantea un indicador sencillo en el que se estima el CO2 eq que se emite al tener un salón con sus lámparas prendidas durante una hora. El total de emisiones de CO2 eq de la UAM-Azc resultaron ser 52.81 ton de CO2 eq por semana, que anualmente representa 2,851.65 ton. El valor de emisiones promedio obtenido fue de 551.945 gramos de CO2eq/kWh, el cual resultó ser un poco más bajo al reportado en la literatura [1], de 571.3 g CO2eq/kWh.

La motivación para un uso responsable de la electricidad y la generación con energías renovables en el campus puede representar una reducción de emisiones importante.

Keywords—Demanda Eléctrica, Gases Efecto Invernadero GEI, Emisiones CO2 eq, Campus Sustentable.

I. ANTECEDENTES

La industrialización durante los últimos 150 años ha resultado en un aumento importante en la concentración de los gases efecto invernadero (GEI) en la atmósfera, lo que obstaculiza la emisión de calor hacia el espacio y provoca un aumento de la temperatura global de la Tierra [2]. En 2015 en Paris se llevó a cabo la Conferencia de las Partes 21 (COP 21) en la que las partes acordaron reducir las emisiones de carbono para limitar a 1.5°C el aumento de la temperatura global.

México presentó compromisos ambiciosos en la COP 21 considerando la reducción de emisiones de GEI de la industria mediante la generación de 35% de energía limpia en 2024 y 43% en 2030.

En este sentido, en el año 2009, la UAM-Azc, formuló un Plan Institucional Hacia la Sustentabilidad (PIHASU), en el que se establecen las líneas estratégicas en docencia, investigación, extensión universitaria y gestión del campus, "para contribuir de forma efectiva a la construcción de una sociedad justa, equitativa, respetuosa del ambiente, que aporte al desarrollo económico del país" [3].

La energía eléctrica, elemento indispensable para cubrir las necesidades humanas, es una de las principales causas del cambio climático, debido a que los procesos de conversión de energía originan emisiones de gases de dióxido de carbono, metano, dióxido de sulfuro, y óxido nitroso [2].

La instancia encargada de administrar la producción de electricidad en México es la Comisión Federal de Electricidad (CFE). Una parte importante de la generación se lleva a cabo mediante el uso de gas natural, combustóleo, carbón y diésel. La generación de energía eléctrica en 2015 produjo el 20% de las emisiones anuales de GEI del país con 142 millones de toneladas de CO_2 eq [4]. De acuerdo a la Comisión Reguladora De Energía, por cada MWh que se consumió en 2018 representó 0.527 toneladas de CO_2 a la atmósfera [5].

En el marco del PIHASU, y con el fin de encontrar medidas que disminuyan el impacto ambiental de la UAM Azc por su consumo de energía eléctrica, es de suma importancia entender los procesos vinculados al sector eléctrico.

II. METODOLOGÍA

Para determinar las emisiones de gases efecto invernadero del ciclo de vida del uso de la energía eléctrica de la UAM-Azc, se usaron 4 variables: A) Fracción de uso de combustibles en las centrales eléctricas, B) Despacho horario de energía de las centrales del Sistema Eléctrico Nacional, C) Factores de emisión de GEI del Sistema Eléctrico Nacional (SEN) y D) Demanda horaria de energía eléctrica de la UAM Azc.

La unidad funcional para el cálculo de las emisiones es el consumo horario de electricidad en la UAM-Azc. A continuación, se detalla la forma en que se determina cada variable:

A. Fracción de combustible usado en las centrales eléctricas

Debido a que los factores de emisión de GEI en el ciclo de vida se calcularon de acuerdo al combustible utilizado en la generación de energía, fue necesario determinar la fracción del uso de combustibles usados en las centrales eléctricas. De acuerdo a la literatura éstos pueden ser: carbón, combustóleo, diésel o gas natural. Con base en la Tabla 1, se calcularon las fracciones de uso de combustibles.

Tabla 1. Uso de combustibles para generación de energía eléctrica durante 2013 [6].

Tecnología	Consumo de combustibles			
	Combustóleo [m3]	Diésel [m3]	Gas Natural [Millones de m3]	Carbón [t]
Carboeléctrica	-	22,800.25	-	8,644,637.17
Ciclo Combinado CFE	-	303,819.93	7,559.61	-
Ciclo combinado PIE	-	52,955.61	16,464.46	-
Combustión interna	279,179.99	16,787.34	-	-
Dual	-	11,537.46	-	5,832,660.22
Termoeléctrica	9,486,919.25	11,482.25	2,378.93	-
Termoeléctrica + Ciclo Combinado	-	-	1,809.23	-
Turbogas	-	227,864.26	45.96	-

La ecuación (1) indica la relación de la cantidad de combustible utilizado en el tipo de central C respecto al total de combustibles utilizados en dicha central. Por tanto, se va a obtener una fracción de combustibles por cada tipo de combustible para cada central.

$$X_A = \frac{Combustible_A}{Total\ de\ combustibles\ usados\ en\ la\ central\ C} \quad (1)$$

B. Despacho horario de energía de las centrales del Sistema Eléctrico Nacional (SEN).

Es necesario determinar la fracción de participación de cada tipo de central eléctrica durante el periodo de interés. Con base en la Fig. 1 se determinó la fracción aproximada por hora que cada tipo de tecnología despacha energía al SEN.

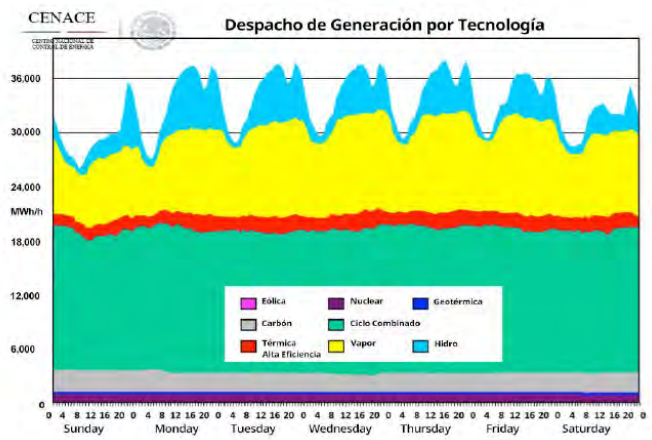


Figura 1. Despacho de Generación por Tecnología [7].

Dado que los datos del artículo de Santoyo-Castelazo [1] y los que usa CENACE [7] presentan una clasificación diferente de las centrales eléctricas, fue necesario adaptar éstos para facilitar en las etapas siguientes el cálculo de emisiones GEI.

C. Factores de emisión de GEI del Sistema Eléctrico Nacional

Para el cálculo de las emisiones de GEI, ya existen factores de emisión de la generación de energía eléctrica en México (Tabla 2), los cuales se presentan en el artículo "Análisis de ciclo de vida de la generación de electricidad en México" [1]. Dicho artículo presenta los combustibles usados para la producción de energía en México y sus respectivos factores de emisión de GEI y otros contaminantes a la atmósfera.

Tabla 2. Emisiones de Ciclo de Vida del Sistema Eléctrico Nacional

Combustible	Emisiones de Ciclo de Vida (g/kWh)						
	CO_2	CH_4	SO_2	NO_x	N_2O	NMVOC	PM
Carbón (domestico)	1045	1.45	8.14	5.16	0.04	0.02	0.62
Carbón (importado)	1046	1.44	4.32	5.15	0.04	0.13	2.22
Combustóleo	898	2.27	18.98	2.41	0.03	1.46	2.6
Gas	446	0.59	0.02	1.69	0.03	0.24	0.02
Diésel	809	2.01	2.7	8.05	0.02	2.13	1.71
Hidro	4	0.01	0.01	0.01	0.0001	0.002	0.02
Nuclear	11	0.02	0.05	0.04	0.0005	0.009	0.03
Geotérmica	130	0.02	2.71	0.02	0.0001	0.004	0.03
Eólica	17	0.05	0.05	0.04	0.0007	0.01	0.06

Para el cálculo de emisiones GEI por tipo de central eléctrica se utiliza la ecuación (2):

$$FE_C = \sum X_A \times FE_A \quad (2)$$

Donde:

$FE_C = Factor\ de\ emisión\ de\ la\ central\ eléctrica\ C\ [\frac{g}{kWh}]$

$X_A = Fracción\ de\ combustible\ A\ usado\ en\ la\ central$

$FE_A = Factor\ de\ Emisión\ de\ los\ combustible\ A[\frac{g}{kWh}]$

Con el resultado anterior, ahora se aplica la ecuación 3.

$$FE_H = \sum X_{CH} \times FE_C \quad (3)$$

Donde:

$FE_H = Factor\ de\ emisión\ durante\ la\ hora\ H\ [\frac{g}{kWh}]$

$X_C = Fracción\ de\ participación\ de\ la\ central\ C\ durante\ la\ hora\ H$

$FE_C = Factor\ de\ emisión\ de\ la\ central\ eléctrica\ C\ [\frac{g}{kWh}]$

D. Demanda horaria de energía eléctrica de la UAM Azc

Con los datos establecidos en los pasos anteriores, se puede proceder al cálculo de las emisiones GEI por uso de electricidad en la Unidad Azcapotzalco. Al elegir el periodo a analizar, es necesario que las unidades estén dadas en kWh. Dependiendo del objetivo pueden calcularse las emisiones por cualquier periodo que esté en las unidades señaladas.

E. Cálculo de emisiones GEI por uso de electricidad en UAM-Azc

Con los datos obtenidos de la ecuación 3, se procede al cálculo de las emisiones por el consumo de electricidad en la UAM-Azc con la ecuación 4:

$$Emisiones\ UAM[g] = FE_H \times kWh \quad (4)$$

Donde:

$$FE_H = Factor\ de\ Emisión\ durante\ la\ hora\ H\ [\frac{g}{kWh}]$$

$$kWh = consumo\ de\ electricidad\ en\ la\ UAM\ a\ la\ hora\ H\ [kWh]$$

III. Resultados y Análisis

A. *Fracción de uso de combustibles en centrales eléctricas*

En la determinación de la fracción de combustibles utilizados en cada tipo de centrales, se presentó un problema con las que usan carbón, fue necesario convertir las unidades de este combustible puesto que en la Tabla 1 están dadas en toneladas. Usando la densidad máxima del rango que proporciona el Perfil de Mercado del Carbón [8], y el dato obtenido del Boletín de la Sociedad Geológica [9], se obtiene un promedio de 1.85 kg/m3. Con esta densidad, se pudo obtener el volumen de combustible utilizado en las centrales eléctricas que trabajan carbón. En la tabla 3 se presentan las fracciones resultantes aplicando la ecuación (1) indicada en la metodología.

Tabla 3. Fracción de uso de combustibles por central

Fracción de uso de combustibles por central						
Combustible	Carboeléctrica	Ciclo combinado	Combustión interna	Dual	Termoeléctrica	Turbogas
Combustóleo	-	-	0.943280	-	0.002260	-
Diésel	0.000004	0.000015	0.056720	0.000003	0.000003	0.004934
Gas Natural	-	0.999985	-	-	0.997737	0.995066
Carbón	0.999996	-	-	0.999997	-	-
TOTAL	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

B. *Despacho de energía por hora*

A partir del gráfico de la Fig. 2 se calcularon las fracciones de participación de cada tipo de tecnología por hora. En la Fig. 3 se muestra el resultado obtenido.

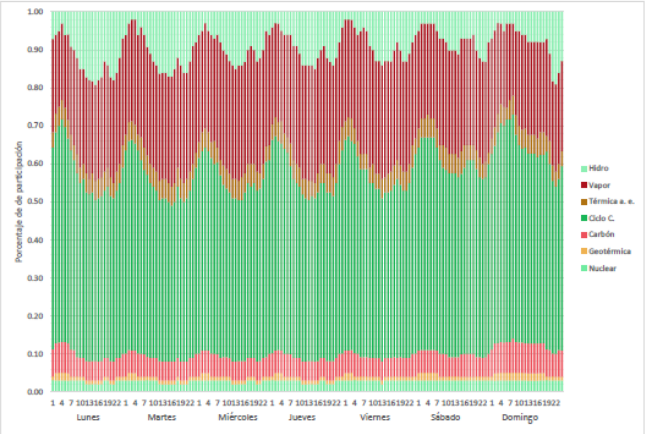


Figura 2. Participación en el despacho de electricidad por tecnología.

C. *Factores de emisión de GEI del Sistema Eléctrico Nacional*

Se tomaron como base los factores de emisión de la referencia [1], utilizando un factor promedio para el uso del carbón doméstico e importado debido a la falta de información sobre el origen del uso de este combustible. La Tabla 4 muestra los factores de emisión de acuerdo con los combustibles utilizados en el SEN.

Tabla 4. Factores de emisiones GEI por tipo de combustible [1].

Combustible	Emisiones de gas efecto invernadero [g/kWh]		
	CO_2	CH_4	NOx
Carbón*	1045.5	1.445	5.155
Fuel-oil pesado (Combustóleo)	898	2.27	2.41
Gas Natural	446	0.59	1.69
Diésel	809	2.01	8.05
Hidroeléctrica	4	0.01	0.01
Nuclear	11	0.02	0.04
Geotérmica	130	0.02	0.02
Eólica	17	0.05	0.05

*considerando un solo factor para carbón doméstico e importado
Fuente: Sandoyo-Castelazo,2011

Debido a que la clasificación de las centrales eléctricas de CENACE (Figura 1) es diferente a la planteada en el inventario de INECC, SEMARNAT [6], se procedió a un ajuste de datos en función del principio de operación de cada tipo de central para que coincidieran las clasificaciones. A continuación la Tabla 5 muestra las emisiones de GEI de acuerdo con el ajuste de la clasificación de las centrales eléctricas

Tabla 5. Ajuste de emisiones GEI por tipo de central eléctrica considerando la clasificación de CENACE.

Emisiones de gas efecto invernadero [g/kWh] (FE_C)			
Tipo de tecnologia	CO_2	CH_4	N_2O
Carbón	2091.00	2.89	0.08
Ciclo combinado	446.01	0.59	0.03
Termoeléctricas alta eficiencia	1340.74	2.85	0.06
Vapor	447.02	0.59	0.03
Hidroeléctrica	4	0.01	0.0001
Nuclear	11	0.02	0.0005
Geotérmica	130	0.02	0.0001
Eólica	17	0.05	0.0007

D. *Demanda horaria de energía eléctrica en la UAM Azc.*

La Unidad Azcapotzalco de la UAM tiene instalado un medidor en la subestación principal que le permite capturar la demanda de kWh cada cinco minutos. En este proyecto se determina el consumo horario de electricidad para el cálculo de las emisiones GEI de acuerdo con el funcionamiento de las centrales eléctricas durante el mismo periodo. Esto también ayuda a identificar los horarios que presentan mayores problemáticas en a la demanda de electricidad y sus posibles causas.

A continuación, se presentan las mediciones de demanda de energía en la UAM-Azc. Dichas mediciones fueron de la semana del 15 al 21 de junio de 2016. Este periodo fue seleccionado porque representa actividad académica normal en la UAM-Azc, y se ubica dentro del periodo en que los días son los más largos del año. La Figura 3 muestra la demanda de energía eléctrica durante el periodo seleccionado

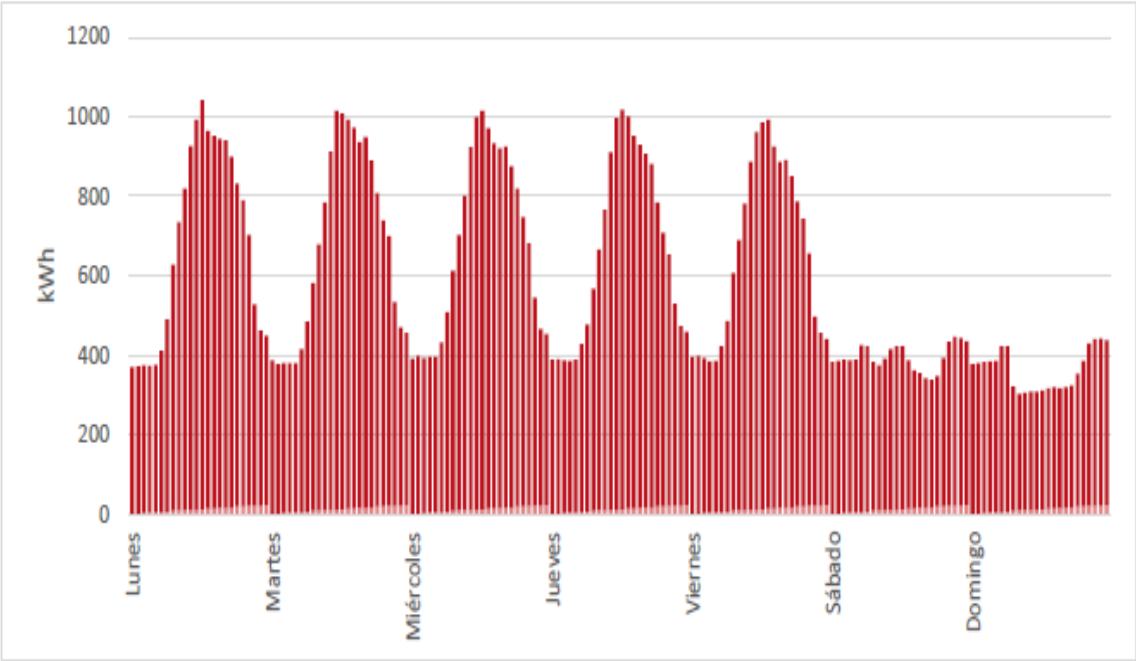


Figura 3. Demanda de energía eléctrica en la UAM Azc durante la semana del 15 al 21 de junio de 2016.

E. Cálculo de las emisiones GEI por uso de electricidad en la UAM-Azc

Para obtener las emisiones de GEI por el uso de electricidad en la UAM-Azc en la semana seleccionada, se usaron los datos del consumo horario de energía eléctrica (kWh) de la UAM-Azc y de las emisiones horarias del SEN en g-GEI/kWh. Se aplicó la ecuación (4) de la metodología y se obtuvo la gráfica de la Fig. 4, donde se muestran las emisiones de CO_2eq por kWh consumido durante la semana considerada.

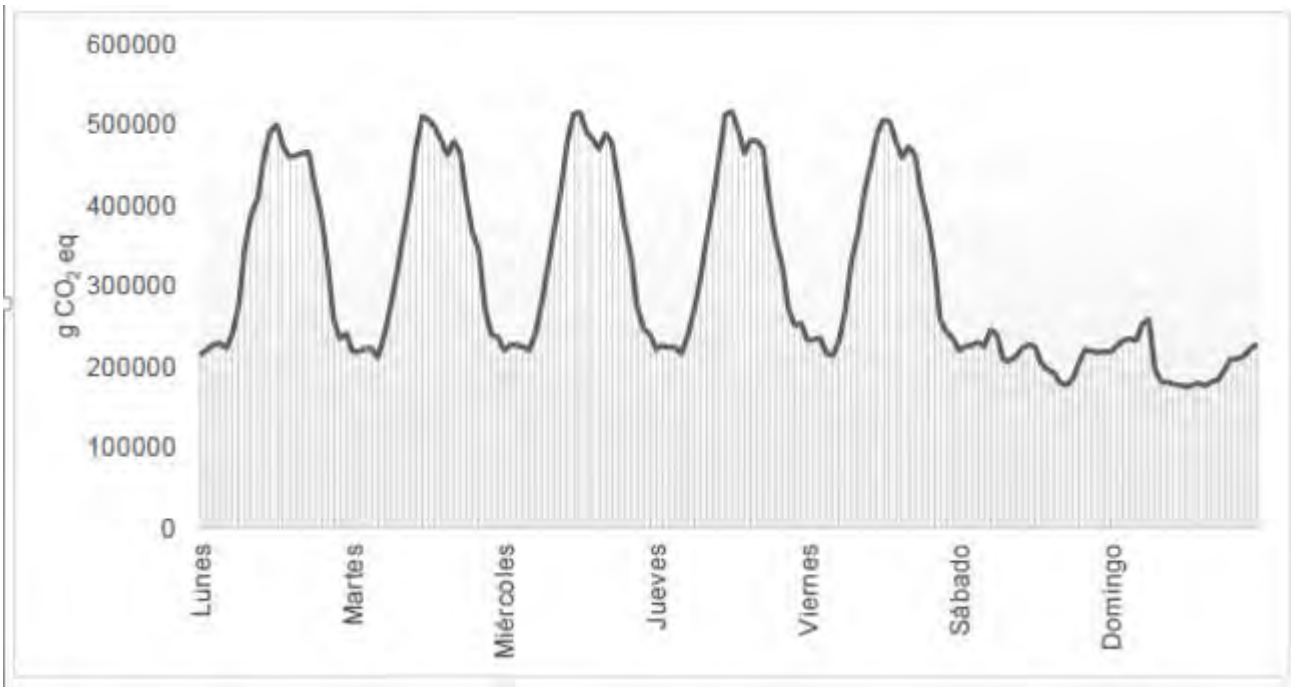


Figura 4. Emisiones de CO2eq por electricidad consumida en la UAM Azc en la semana del 15 al 21 de junio de 2016.

IV. Conclusiones

Las centrales eléctricas con mayor participación en el SEN son las de Ciclo Combinado, cuya fracción promedio es de 0.49. El principal combustible utilizado en estas centrales es el gas natural, el cual tiene un impacto ambiental bajo comparado con el carbón, pero, al presentar una participación promedio de casi la mitad en el despacho de energía, se vuelve el principal contribuidor a las emisiones de CO_2.

De las tecnologías de generación eléctrica consideradas "no convencionales", la que tiene mayor participación es la hidroeléctrica, la cual en horas pico puede generar hasta el 19% del despacho de energía del SEN. Este tipo de tecnología, no necesita combustibles para funcionar, solamente se basa en la apertura de válvulas, lo que hace que el despacho sea más sencillo que otro tipo de centrales.

Todas las gráficas de emisiones GEI que corresponden al SEN tienen el mismo comportamiento. El promedio de emisiones de GEI para este sistema fue de 551.945 gCO_2 eq/kWh.

En días hábiles, el pico de generación de emisiones se presenta entre las 00:00 y las 05:00 horas de la mañana. Este comportamiento se debe a que son las centrales eléctricas "convencionales" o que funcionan con hidrocarburos, las que están despachando la mayor parte de la energía. Durante el medio día las emisiones bajan debido a que los picos de demanda de electricidad son cubiertos por las centrales hidroeléctricas, cuyo factor de emisión de GEI es relativamente bajo comparado con las centrales convencionales.

En fin de semana, el horario más problemático es el domingo a las 08:00 horas, con 626 g CO2 eq /kWh. El horario con menor cantidad de emisiones GEI es a las 13 horas del día lunes, con 486 g de CO2 eq/kWh.

Las gráficas de emisiones GEI por consumo de electricidad de la UAM-Azc siguen el comportamiento de la demanda de energía. El horario con mayor cantidad de emisiones de CO_2 eq es entre las 12:00 y 13:00 horas en días hábiles y entre las 18:00 y 19:00 horas en fines de semana. Este resultado representa un área de oportunidad de reducción de emisiones de GEI debido a que en el horario de 12:00 a 13:00 se tiene la máxima iluminación natural.

El comportamiento de las emisiones de GEI de la UAM-Azc, si bien depende de los tipos de tecnologías usadas en la generación de energía de la red nacional, obedece el ritmo de consumo de energía cuyo pico se ubica entre las 12:00 y 13:00 horas entre semana.

A las 13:00 horas del lunes, en que las emisiones son 520.42g de CO_2eq/kWh, cada salón que tenga prendidas las luces (9 lámparas de 4 tubos de 32W c/u) emite 600g de CO_2eq a la atmósfera.

Referencias

[1] Santoyo-Castelazo, E., Gujba, H., & Azapagic, A. (2011). Life cycle assessment of electricity generation in Mexico. Energy, 36(3), 1488–1499. http://doi.org/10.1016/j.energy.2011.01.018

[2] CICC, Comisión Intersecretarial de Cambio Climático. (2007). Estrategia Nacional de Cambio Climático. México.

[3] UAM Azcapotzalco, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco. (2009). Plan Institucional Hacia La Sustentabilidad Unidad Azcapotzalco 2009 - 2014. México, Distrito Federal: Universidad Autónoma Metropolitana.

[4] SEMARNAT, & INECC. (2018). México. Sexta Comunicación Nacional ante la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, http://cambioclimatico.gob.mx:8080/xmlui/handle/publicaciones/117.

[5] Comisión Reguladora de Energía. (2019). Factor de Emisión del Sistema Eléctrico Nacional. México.

[6] Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) y Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). (2015). Base de datos del Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero 2013 del subsector Generación de Energía Eléctrica. En: Primer Informe Bienal de Actualización ante la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. INECC/SEMARNAT, México, http://unfccc.int/national_reports/non-annex_i_natcom/reporting_on_climate_change/items/8722.php

[7] CONACYT, Consejo Nacional de ciencia y Tecnología (2016). Calculando la energía que consume México segundo a segundo. Agencia Informativa CONACYT, 1–3.

[8] Coordinación General de Minería. (2014). Perfil de Mercado del Carbón. México.

[9] Corona-Esquivel, R., Tritlla, J., Benavidez-Muñoz, M. E., Piedad-Sánchez, N., & Ferrusquía-Villafranca, I. (2006). Geología, estructura y composición de los principales yacimientos de carbón mineral en México. Boletin de La Sociedad Geológica Mexicana. Retrieved from http://boletinsgm.igeolcu.unam.mx/bsgm/index.php/component/content/article/183-sitio/articulos/cuarta-epoca/5801/1408-5801-5-corona

Generación de biogás a partir del tratamiento de vinazas mediante biorreactores UASB y EGSB

Importancia de la caracterización de vinazas pretratadas

A. Vázquez-Gómez[1]
E. Ríos-Valdovinos[1]
F. Pola-Albores[1]
Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables,
Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas,
Tuxtla Gutiérrez, México

A. Cruz-Salomón[1,2]
Coordinación de Químico Farmacobiología,
Universidad Pablo Guardado Chávez,
Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México.

R. Meza-Gordillo[2]
Departamento de Ingeniería química y bioquímica,
Tecnológico Nacional de México/
Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez,
Tuxtla Gutiérrez, México
Alina.va.go@gmail.com

Resumen— Las vinazas son aguas residuales generadas mediante la destilación de alcohol etílico. Al ser vertidas en aguas o suelos sin ningún tratamiento previo ocasionan daños al ecosistema. Sin embargo, las vinazas pueden ser utilizadas como sustrato para la generación de biogás, el cual consiste en una mezcla de metano y dióxido de carbono, y puede emplearse como biocombustible con un alto contenido energético. En la primera etapa de esta investigación se caracterizaron fisicoquimicamente a las vinazas para determinar su uso como sustrato en la generación de biogás. Los parámetros evaluados para determinar la calidad de la vinaza sin tratar fueron: pH, alcalinidad, Demanda Química de Oxígeno (DQO), Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO_5) Índice de Biodegradabilidad (IB), nutrientes, iones metálicos, entre otros parámetros. Los valores obtenidos de DQO, DBO_5 y pH fueron comparados con los Límites Máximos Permisibles establecidos por las Normas Oficiales Mexicanas (NOM-001-SEMARNAT-1996) y normas internacionales como la Organización Mundial de la Salud (OMS, 1995) dando como resultado valores por encima de lo estipulado. Además, con los resultados obtenidos, se elucida que las vinazas pueden ser tratadas con procesos anaerobios utilizando biorreactores de segunda y tercera generación como el UASB (Manto de Lodos de Flujo Anaerobio Ascendente) y el EGSB (Manto de Lodos Granular Expandido) para potencializar su uso en la generación de biogás. Finalmente, cabe señalar que la importancia de la caracterización, además de los puntos señalados previamente, radica en que permite determinar las variables de interés para la siguiente etapa del proyecto, dedicada a la generación de biogás con una concentración alta de metano.

Palabras clave: Caracterización de vinazas; Biorreactor UASB; Biorreactor EGSB; Biogás.

I. Introducción

Las vinazas son aguas residuales que resultan del proceso de destilación de la caña de azúcar (principalmente) para la producción de alcohol [1]. Debido a que éstas se generan en grandes cantidades —de entre 12 a 15 litros por cada litro de alcohol producido [2]— y están conformados por compuestos toxicos, reclacitrantes y tienen una alta carga de materia orgánica (entre otras características), además, estas aguas residuales son perjudiciales para los ecosistemas acuáticos en los cuales son vertidas [3] [4].

Por ello, es necesario tratar las vinazas, y una manera de hacerlo es por vía de un tratamiento anaerobio usando biorreactores. Entre los biorreactores más destacados están el de Manto de Lodos Anaerobio de Flujo Ascendente y el de Manto de Lodos Granular Expandido (UASB y EGSB, respectivamente, por sus siglas en inglés) debido a que manejan altas cargas orgánicas y tienen una eficiencia de remoción de Demanda Química de Oxígeno (DQO) superior al 80%, lo cual los hace óptimos para tratar este tipo de aguas residuales [5].

Para llevar a cabo el tratamiento es necesario caracterizar a las muestras de vinazas antes de ser tratadas para determinar algunos parámetros bajo los cuales el tratamiento debe llevarse a cabo (temperatura y Tiempo de Retención Hidráulica, TRH) [6]. En etapas posteriores del proyecto, se llevará a cabo el tratamiento usando un biorreactor UASB de segunda generación y otro EGSB de tercera generación con la finalidad de tratar a las vinazas y obtener biogás rico en metano, como propuesta para su generación y aprovechamiento en comunidades rurales donde las vinazas son generadas y desechadas, convirtiendo un contaminante en materia prima, lo cual constituye un ciclo sostenible [7].

II. METODOLOGÍA

La caracterización de las vinazas se realizó atendiendo la metodología indicada en las Normas Mexicanas (NMX), así como la metodología estándar para la examinación de aguas y aguas residuales, APHA 2005. Las muestras de vinazas se mantuvieron almacenadas a -10 °C.

Los análisis que se realizaron usando las NMX fueron de DQO (método espectrofotométrico especificado en la NMX-AA-030-SCFI-2001), Demanda Biológica de Oxígeno, DBO_5 (NMX-AA-028-SCFI-2001), grasas (NMX-AA-005-SCFI-2013), pH (NMX-AA-008-SCFI-2001), contenido de sólidos, incluyendo volátiles y disueltos (NMX-AA-034-SCFI-2001), acidez / alcalinidad (NMX-AA-036-SCFI-2001), nitrógeno total (NMX-AA-026-SCFI-2010, método Kjeldahl), iones (NMX-AA-051-SCFI-2001, mediante espectrofotometría de absorción atómica en flama).

Otros análisis, cuya metodología fue adaptada de APHA, fueron: fósforo (método de molibdovanadato HACH 10127), fosfatos (método de ácido salicílico HACH 8048), nitratos (método de reducción de cadmio HACH 8039), sulfatos totales (método de turbidimetría HACH 8051).

Entre los equipos utilizados, además de los ya mencionados previamente, están un espectrofotómetro UV-Vis marca Shimadzu modelo 3600, un termorreactor marca Merck modelo TR-420, un aparato respirométrico BOD Trak II, horno (cuyo interior se retrata en la figura 1), mufla, ph-metro y parrilla eléctrica.

Todos los análisis se realizaron por triplicado (a excepción de la DBO_5, el cual solo tuvo un duplicado) con el fin de asegurar la trazabilidad de los resultados, debido a que el nivel de confianza estadístico alcanza el 90%.

Fig. 1 Muestras de vinazas en la estufa para su evaporación.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1 se compilan los resultados de la medición de sólidos totales, compuestos por sólidos volátiles y sólidos fijos (no degradables a temperaturas mayores a 550 °C). Los ST también se clasifican en sólidos disueltos totales (SDT), que es materia orgánica e inorgánica que se degrada a temperaturas mayores a 100 grados centígrados y sólidos suspendidos totales (SST). En la presente investigación, éstos últimos sobrepasan el L.M.P. para la protección de la vida acuática.

Tabla 1. Resultados de la medición de contenido de sólidos.

Parámetro	Valor	L.M.P.[1]
Sólidos Totales (g/L)	70,250	-
Sólidos Totales Volátiles (g/L)	50.768	-
Sólidos Totales Fijos (mg/L)	19,482	-
Sólidos Suspendidos Totales (mg/L)	5,980	60, 200[a,b]
Sólidos Disueltos Totales (mg/L)	64,270	-
Sólidos Sedimentables (ml/L)	5	2[a]

[a] L.M.P. definidos por las Normas Oficiales Mexicanas.
[b] Valores para protección de vida acuática y para riego, respectivamente.

Los SST son partículas menores a 1.5 micrómetros que pueden taponar un sistema como el UASB, ya que no representa un alimento para las bacterias y flotan en el agua sin asentarse. Finalmente, se presenta el valor de los sólidos sedimentables, el cual excede el límite 2.5 veces, aunque se prevé que dicho exceso no sea significativo dado que el tiempo de reposo dado a las vinazas fue de 7 días y no se observaron cambios a partir del tercer día.

Los valores altos de materia orgánica e inorgánica revelan por qué las vinazas no deben ser desechadas sin tratamiento previo, dado que el alto contenido de sólidos que es materia no biodegradable, obstaculiza el contacto entre las bacterias y el sustrato.

En la siguiente página se presentan los valores de iones metálicos presentes en las vinazas, los cuales están compilados en la tabla 2. Se observa en primera instancia que estas aguas residuales son duras, ya que su contenido de iones de Ca y Mg superan los 120 mg/L y, en el caso del magnesio, alcanzan más de 1100 mg/L, lo que significa que si estos iones llegan a aguas dulces para el consumo humano dotarán al agua de un sabor salino. Algunos efectos de salud observados, son diarrea y síndrome de leche y alcalinos (para el caso de exceso de magnesio) [8].

Los valores para K son los más elevados por encima del límite, aunque no se han observado efectos adversos por ingesta en grandes cantidades ya que esta induce el vómito. En cuanto al Na, se supera el límite para agua de consumo, pero aún debe observarse cuál es el valor posterior al tratamiento de vinazas. Por otro lado, tanto el K como el Mg son moderadamente inhibidores del mecanismo de digestión anaerobia [9].

Finalmente, en cuanto al contenido de Fe, éste también es elevado, aunque es un metal necesario cuya función es catalizadora durante el proceso de digestión anaerobio [10].

[1] Acrónimo para Límites Máximos Permisibles.

Tabla 2. Resultados de la medición de contenido de sólidos.

Parámetro	Valor	L.M.P. [OMS]
Calcio, Ca (mg/L)	515.58	120[2], 1000[3]
Magnesio, Mg (mg/L)	1163.37	120[2], 1000[3]
Potasio, K (mg/L)	5415.6	100[4]
Sodio, Na (mg/L)	44.32	20[5], 200[6]
Hierro, Fe (mg/L)	30.42	0.3

Los valores de la tabla 3 (la cual se observa en la siguiente columna) indican el nivel de contaminación y peligrosidad de las vinazas no tratadas cuando son vertidas en ríos o lagos y cuando son utilizados para regar campos de cultivo. Puede observarse que se sobrepasan los L.M.P. en todos los parámetros, lo cual es alarmante desde un punto de vista ambiental y de salud. Los L.M.P son, en efecto, un marco de referencia para comprender el grado contaminante y determinar la acción correctiva o preventiva en el manejo de las vinazas.

El primer parámetro evaluado, el pH, tiene relevancia en la subsistencia de los microorganismos degradadores. Para que las archae puedan subsistir y degradar la materia orgánica debe, en primer lugar, controlarse el pH del sustrato. En este estudio, se encontró que el pH de las vinazas es ácido (3.7), lo que pone en peligro la vida de los organismos metanogénicos. Un rango aceptable es de 6.0-8.0 [8], dependiendo el destino de las aguas residuales, si bien las investigaciones consideran que el crecimiento óptimo de las bacterias es de 6.8-7.6 [9-10].

La alcalinidad, definida como la capacidad neutralizadora de ácidos observada en aguas, a excepción del agua de lluvia [11], es el siguiente parámetro evaluado. Es formado a partir de dióxido de carbono, carbonatos y bicarbonatos. No se establecen L.M.P., por efectos nocivos a la salud humana o al ecosistema, sin embargo, valores mayores a 600 mg/L cambian el sabor del agua.

Además, dado que los valores propios de alcalinidad son mayores que los de dureza, esto significa que la alcalinidad es debida a la presencia de bicarbonato de sodio [12], el cual juega un rol importante en el agua como regulador de pH a lo largo del proceso de digestión anaeróbico.

[2] Valor máximo para el agua considerada suave.
[3] Se establece que el consumo de Ca y Mg no debe superar los 1000 mg/L al día para individuos de entre 19-50 años de edad.
[4] Valor aproximado para una dureza (contenido de Ca y Mg) de 100 mg/L.
[5] Cantidad normal de sodio promedio en el agua potable.
[6] Cantidad de sodio máxima para que el agua potable no cambie su sabor.

Asimismo, los valores de DQO y de DBO que sobrepasan los L.M.P. indican el peligro de la desoxigenación de las aguas en las que se vierten las vinazas. Por otro lado, existe una relación entre la DQO y la generación de metano por lo que valores altos también indican su potencial bionergético al usarse la digestión anaerobia.

Tabla 3. Resultados de varios análisis fisicoquímicos de las vinazas para su tratamiento.

Parámetro	Valor	L.M.P.
pH	3.7	6.5-8.5[a]
Alcalinidad (mg $CaCO_3$/l)	2,450	600[c]
Grasas y aceites (mg/L)	31.6	25[a]
Fósforo Total (mg/L)	930	10, 20[a,b]
Fosfatos (mg/L)	2,808.6	-
Sulfatos Total (mg/L)	3,000	500[c]
Nitrógeno Total (mg/L)	7,840	25, 40[a,b]
Nitratos (mg/L)	16.67	-
DBO_5 (mg O_2/L)	166,000	60, 200[a,b]
DQO (mg O_2/L)	193,000	120, 180[a,d]
Índice de biodegradabilidad	0.86	> 0.3

[a] L.M.P. definidos por las Normas Oficiales Mexicanas.
[b] Valores para protección de vida acuática y para riego, respectivamente.
[c] L.M.P. definidos por la Organización Mundial de la Salud.
[d] Valores aceptados para descarga de aguas residuales en embalses y ríos y para ferti-irrigación.

En cuanto a los nutrientes contenidos en las vinazas, esto es, fósforo (incluyendo fosfatos) y nitrógeno (incluyendo nitratos), los valores que se reportan son un indicador del potencial de alimentación de las bacterias. En los resultados obtenidos a partir de esta investigación se observa el alto potencial de las vinazas para la generación de biogás [13] puesto que el contenido de nitrógeno (7,840 mg/l) y fósforo (930 mg/l) no sólo supera los L.M.P. sino que también supera los valores reportados en otro estudio, donde se encontró que el contenido de nitrógeno y fósforo fue de 1600 mg/L y 110.41 mg/L respectivamente [14]. Esto es relevante porque ambos elementos son el principal alimento de los microorganismos, cuyo bienestar metabólico asegurará la producción metanogénica puede ser aprovechado como un excelente alimento para las bacterias, contribuyendo a una producción de biogás eficiente en el tratamiento anaerobio de vinaza.

Finalmente, el índice de biodegradabilidad (BI, por sus siglas en inglés) es el determinante para elegir el tipo de tratamiento del agua. Un BI menor a 0.3 exige un tratamiento aerobio, mientras que uno mayor a 0.3 indica la idoneidad para un tratamiento anaerobio de las aguas residuales por su alto contenido de material biodegradable [15].

IV. Conclusiones

La caracterización de las vinazas ha sido una etapa relevante por sí misma para la investigación de los efectos que estas tienen actualmente sobre los ecosistemas acuáticos cuando estas aguas son vertidas a ríos o arroyos. Desafortunadamente no se hace ningún hincapié en los efectos que tiene sobre los cultivos y la salud humana cuando son utilizadas para riego de hortalizas. Sin embargo, el fin de la presente investigación es el tratamiento efectivo de estas aguas residuales que además permita obtener energía autosustentable para fines prácticos. Se considera que los resultados arrojados, tales como los valores elevados de nitrógeno, fósforo y DQO, son prometedores para la obtención de biogás en la siguiente etapa del proyecto, la cual está en curso, y que permitirá promover el aprovechamiento de vinazas, para que pase de ser un agua residual a un sustrato con alta calidad energética.

V. Referencias

[1] Christofoletti, C. A., Escher, J. P., Correia, J. E., Urbano, J. F., & Fontanetti, C. S. (2013). Sugarcane vinasse: Environmental implications of its use. Waste managment, 2752-2761.

[2] Clúster Biocombustibles Gaseosos. (Noviembre 2018). Vinazas. Boletín Mensual, 4.

[3] Gómez, J., & Rodríguez, O. (2000). Effects of vinasse on sugarcane (Saccharum officinarum) productivity. . Revista Facultad de Agronomia , 17, 318–326.

[4] Kannan, A., & Upreti, R. (2008). Influence of distillery effluent on germination and growth of mung bean (Vigna radiata) seeds. J. Hazard. Mater., 153, 609–615.

[5] Saleh , M., & Mahmood, U. (2003). Uasb/egsb applications for industrial wastewater treatment. Seventh International Water Technology Conference Egypt, (págs. 335-338). Egipto.

[6] Lettinga, H. K. (1984). Anaerobic Waste-Water Treatment Using the UASB Reactor under a Wide Range of Temperature Conditions. Biotechnology and Genetic Engineering Reviews(2:1), 253-284.

[7] Peixoto, G., Pantoja-Filho, J. L., Agnelli, J. A., & Zaiat, &. M. (2012). Hydrogen and Methane Production, Energy Recovery,. Applied biochem biotechnology.

[8] Cruz, A., Ríos, E., Pola, F., Lagunas, S., Meza, R., Ruíz, V. Evaluation of Hydraulic Retention Time on treatment of coffee processing wastewater (CPWW) in EGSB bioreactor, Sustainability 2018; 10; 82-93.

[9] Ramos-Vaquerizo F, Cruz-Salomón A, Ríos-Valdovinos E, Pola-Albores F, Lagunas-Rivera S, et al. (2018) Anaerobic Treatment of Vinasse from Sugarcane Ethanol Production in Expanded Granular Sludge Bed Bioreactor. J Chem Eng Process Technol 9: 375.

[10] Takashima M, Speece RE (1989) Mineral nutrient requirements for highratemethane fermentation of acetate at low SRT. Research Journal of the Water Pollution Control Federation 61: 145-150.

[11] Rittmann, B.E.; McCarty, P.L. Environmental Biotechnology: Principles and Applications; McGraw-Hill International: New York, NY, USA, 2007.

[12] Chernicharo, C.A.L. Anaerobic Reactors, Biological Wastewater Treatment Series; IWA Publication: London, UK, 2007; Volume 4.

[13] Trick, J. K., Stuart, M., Reeder, S.(2018). Contaminated groundwater sampling and quality control of water analyses, Environmental Geochemistry. Ch 3, 29-57.

[14] Brandt, M., Johnson, K. M., Elphinston, A., Ratnayaka, D. Twort's Water Supply (Seventh Edition), 2017.

[15] P.C., Sangave, Gogate PR, Pandit AB. Ultrasound and ozone assisted biological degradation of thermally pretreated and anaerobically pretreated distillery wastewater. Chemosphere 2007;68(1):42–50.

[16] Cruz-Salomón A., Ríos-Valdovinos E., Pola-Albores F., Meza-Gordillo R., Lagunas-Rivera S., Ruíz-Valdiviezo V.M. Anaerobic treatment of agro-industrial wastewaters for COD removal in expanded granular sludge bed bioreactor. Biofuel Research Journal 16 (2017) 715-720.

[17] Aguirre P. Removal mechanisms of organic matter and nutrients in subsurface flow constructed wetlands. New criteria for the design and operation of constructed wetlands. Barcelona: CPET; 2004. p. 17–29.

Evaluación de suplementos en el suero de leche para la producción de ácido cítrico mediante Aspergillus niger

Gabriel Flores, K., Rodríguez García, D., Hernández Soto, R*.
Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería campus Guanajuato
Instituto Politécnico Nacional
Silao de la Victoria, Guanajuato, México.
* rosyhdezs@yahoo.com

Resumen

En Guanajuato se desechan más de 100,000 litros al día de suero de leche, rico en proteínas y lactosa. Una alternativa para su aprovechamiento es la producción de ácido cítrico mediante *Aspergillus niger*, sin embargo, los rendimientos son bajos. En el presente trabajo se evaluó el efecto de la suplementación del suero de leche para la producción de ácido cítrico utilizando una fermentación sumergida. Se utilizó un diseño de mezclas (centroide simplex grado 1), con 3 componentes: Fosfato de Potasio, Nitrato de amonio y Metanol, con niveles inferior y superior de 0 y 10 g/l. Se cuantificó mediante espectrofotometría el contenido de proteína, azúcares reductores y ácido cítrico en el medio de cultivo.

El mayor rendimientos experimental (Yps) obtenido fue de 8.9% en el tratamiento 2 a las 72 horas de inoculación, sin embargo, se observó una degradación del ácido cítrico durante el resto de la fermentación.

Se obtuvo un modelo para la producción de ácido cítrico con ajuste del 85.4%, estimando que el mayor rendimiento será de 11.7% a las 72 horas de cultivo, utilizando 3.15 g/L de fosfato de potasio, 3.76% metanol y ausencia de nitrato de amonio.

Keywords— Ácido cítrico, Aspergillus niger, Suero de leche

I. Introducción

Aspergillus niger es un hongo importante biotecnológicamente por su capacidad de producción de enzimas hidrolíticas y ácido cítrico, además de ser empleado para biotransformaciones y tratamiento de residuos [1].

Para la producción de ácido cítrico en fermentaciones industriales, la fuente de carbono utilizada suele ser melaza de remolacha, también se utilizan melaza de caña, pulpa de fruta y polisacáridos siempre y cuando las condiciones locales permitan su uso económico. El uso de fuentes complejas de carbono conlleva un tratamiento previo, por lo que la mayoría de las investigaciones se han realizado utilizando azúcares refinados; se ha demostrado que la sacarosa como fuente de carbono es preferible a la glucosa [2] y a la fructosa [3,4 & 5].

El suero lácteo es, principalmente, un subproducto de la industria quesera que representa del 80% a 90% del volumen total de leche procesada [6]. su composición varía dependiendo del origen de la leche y el tipo de producto elaborado, pero en general el contenido aproximado es de 93.1% de agua, 4.9% de lactosa, 0.9% de proteína cruda, 0.6% de cenizas (minerales), 0.3% de grasa, 0.2% de ácido láctico y vitaminas hidrosolubles [7].

Por mucho tiempo fue considerado como un desecho y gran contaminante debido a su composición [8]. Las cantidades de suero que se desechan en el estado de Guanajuato se calcula que pueden llegar a ascender a la sorprendente cantidad de 1000,000 de litros diarios, y es posible aprovecharlo como materia prima para procesos alternos [9].

Anteriormente se ha evaluado el uso de suero de leche como principal fuente de carbono, sin embargo, los rendimientos han sido bajos, obteniendo concentraciones de 1.06 g/L [10], 2.28 g/L [11] y 5 g/L [4], de la misma forma se ha buscado la suplementación con otras fuentes de carbono, como sucrosa y glucosa obteniendo producciones de hasta 79 g/L [12], sin embargo, el microorganismo utiliza las fuentes de carbono que son más fáciles de consumir, dejando la lactosa sin digerir, por lo que éste tipo de suplementaciones no son factibles para el suero de leche.

Se ha observado que la suplementación con metanol induce a producción de ácido cítrico, esto puede deberse a la reducción del efecto inhibidor de los iones metálico [10] y [12]. Además se sabe que una fuente de nitrógeno y fosfato limitantes promueven la acumulación de ácido cítrico en el medio [13].

Por lo que en el presente trabajo se evalúa la suplementación del suero de leche, usando la lactosa presente como única fuente de carbono, con el objetivo de ofrecer alternativas viables para la producción de ácido cítrico.

II. Materiales y métodos

A. Microorganismo

La cepa de *Aspergillus niger* fue aislada de un jitomate (*Solanum lycopersicum*) en descomposición, posteriormente fue analizada morfológica y bioinformáticamente, obteniendo un porcentaje de identidad del 99.19% con la cepa *Aspergillus niger*, con número de acceso MK479296.2, de la base de datos

de National Center for Biotechnology Information (NCBI). La cepa se mantuvo en agar Czapek a 4 °C.

B. Preparación de solución de esporas e inoculación

La solución de esporas se realizó en una solución de Tween 80 al 0.01%, realizando la recuperación de esporas mediante un lavado de un cultivo de la cepa en agar, obteniendo una concentración de $1X10^6$ esporas/ml. Se inoculó con 1 ml de la solución de esporas por cada 200 ml de medio y se incubó a 35°C y 200 rpm.

C. Tratamiento de suero de leche

El suero utilizado fue obtenido de una granja ubicada en Irapuato, Gto., dedicada a la producción de queso fresco y asadero. El tratamiento consistió en una decantación por 24 horas a temperatura ambiente, posteriormente fue esterilizado bajo condiciones estándar (121°C y 15 psi durante 15 min) seguido de una filtración en condiciones estériles.

D. Efecto de la suplementación del suero de leche

Para analizar el efecto de los diferentes suplementos en la producción de ácido cítrico, se realizó un diseño de experimento de mezcla del tipo centroide simplex de grado 1 ampliado al centro (n=2) en el software Minitab 17, con 3 componentes: Fosfato de Potasio, Nitrato de amonio y Metanol, niveles inferior y superior de 0 y 10 g/L. En la tabla 1 se muestran los puntos del diseño por proporciones, donde 1.000 equivale a 10 g/L.

Tabla 1.

Diseño centroide simplex grado 1 ampliado para la suplementación del suero de leche.				
Bloques	***Tratamiento***	***Metanol***	***Fosfato de Potasio***	***Nitrato de amonio***
1	1a	0.167	0.667	0.167
1	2a	0.000	1.000	0.000
1	3a	1.000	0.000	0.000
1	4a	0.167	0.167	0.667
1	5a	0.000	0.000	1.000
1	6a	0.333	0.333	0.333
1	7a	0.667	0.167	0.167
1	7b	0.667	0.167	0.167
1	2b	0.000	1.000	0.000
1	5b	0.000	0.000	1.000
1	6b	0.333	0.333	0.333
1	3b	1.000	0.000	0.000
1	1b	0.167	0.667	0.167
1	4b	0.167	0.167	0.667

E. Análisis

Las muestras de la fermentación se centrifugaron a 4000 rpm y 4°C durante 15 min, para eliminar la biomasa y el sobrenadante fue usado para la cuantificación de azúcares reductores, proteína y ácido cítrico.

Azúcares reductores: La cuantificación de azúcares reductores.se realizó con el método colorímetro que emplea 3,5-ácido dinitrosalicílico (DNS) [14]

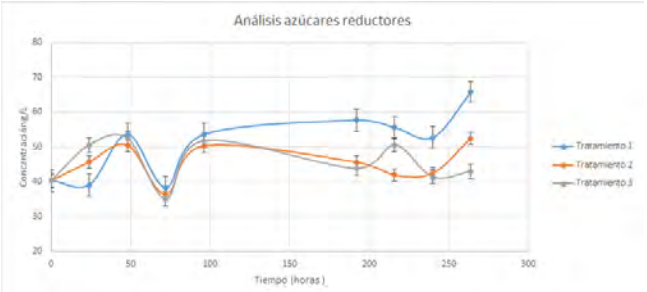
Proteína: Para la determinación de proteínas se llevó a cabo el ensayo de proteínas de Bradford [15].

Ácido cítrico: La cuantificación de ácido cítrico se hizo mediante un método espectrofotométrico basado en la formación del complejo Cu2+-citrato [16]. La solución del complejo se preparó con 2.5 g de CuSO4.5H2O, 4.28 g de NH4Cl y 6 ml de NH3 disolviendo en 50 ml de H2O destilada, el pH de la solución se ajustó a 9 con NaOH 1 M y finalmente se diluyó a 100 ml con H2O destilada.

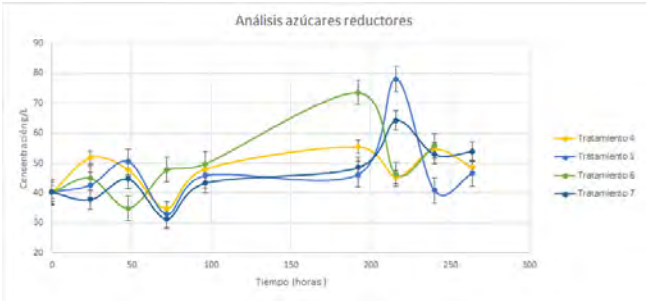
Las lecturas de absorbancia fueron realizadas en el equipo de espectrofotometría Elisa.

III. Resultados y Discusión

La figura 1 muestra el comportamiento de azúcares reductores del cultivo que se siguió por 264 horas en 7 tratamientos formulados con base al experimento de diseño de mezclas (tabla 1).



a



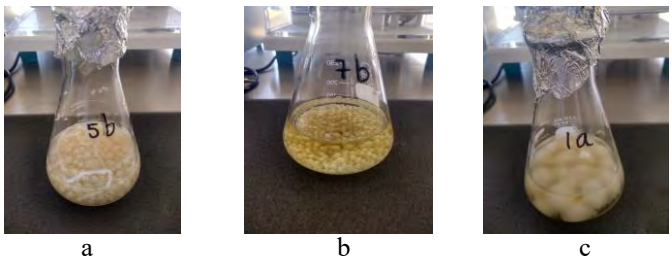
b

Fig. 1. Comportamiento de azúcares reductores durante la fermentación. a. Tratamientos 1, 2 y 3. b. Tratamientos 4, 5, 6 y 7.

Uno de los principales factores para determinar si un sustrato es útil en la fermentación es la capacidad del microorganismo para metabolizar dicho sustrato, en este caso lactosa. Los polisacáridos, a menos que sean hidrolizados, generalmente no son una materia prima útil para la fermentación ácida cítrica porque se descomponen demasiado lentamente para igualar la alta tasa de metabolismo del azúcar requerida para la producción de ácido cítrico [2].

Si bien en el primer tercio del monitoreo (figura 1 a y b) se observa una disminución de los azúcares reductores en la mayoría de los tratamientos, es muy claro que el contenido de azúcares en el medio de producción no es agotado durante las 264 horas de fermentación. Al tratarse de suero de leche el mayor azúcar presente es un disacárido, por lo anterior se puede pensar que al hongo le está tomando tiempo desdoblar la lactosa, en galactosa y glucosa, para poder cumplir con sus funciones metabólicas.

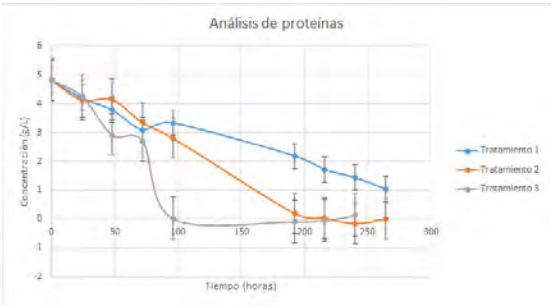
Además después del decremento en la concentración de azúcares (72 horas) (figura 1*) A. niger* comenzó a presentar su morfología característica (figura 2), momento que también es relevante en el monitoreo de proteínas ya que a partir de ese mismo punto la disminución de proteínas es considerablemente menor en la mayoría de los tratamientos, lo anterior puede deberse a que el hongo necesita una gran cantidad de energía para poder crecer; de estudios en medios sólidos, se ha observado que los valores promedio de a longitud y del diámetro de las hifas distales varían en relación inversa con la concentración inicial de glucosa, aunque es muy difícil monitorear la morfología de *Aspergillus niger* y no hay modelos de fácil seguimiento para describir su crecimiento [17].



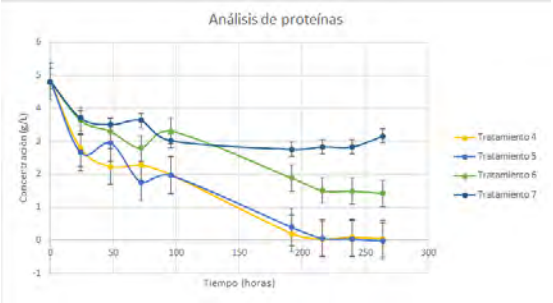
a b c

Fig. 2. Producción de biomasa a los 5 días de fermentación a. Tratamiento 5. b. Tratamiento 7. c. Tratamiento 1.

Así mismo se llevó el seguimiento de la concentración de las proteínas presentes en el cultivo por el mismo lapso (264 horas) para los 7 tratamientos ya mencionados (figura 3 a y b).



a



b

Fig. 3. Comportamiento de proteínas durante la fermentación. a. Tratamientos 1, 2 y 3. b. Tratamientos 4, 5, 6 y 7.

La concentración inicial de proteínas fue de 4.82 g/L y como se ve en la figura 3, todos los tratamientos tienen una disminución exponencial durante el monitoreo, el tratamiento 3 fue la mezcla que tuvo una desproteinización más rápida a las 96 horas,seguido por los tratamientos 2,4 y 5 en el muestreo del periodo de 192 horas de incubación, por otro lado, los tratamientos 1,6 y 7 siguieron con una cantidad de proteína notable, destacando el tratamiento 7 por tener una disminución poco significativa con una diferencia de tan solo 1.65 g/L.

En cultivos líquidos con un alto contenido de proteína se dificultan la transferencia de nutrientes y oxígeno hacia el microorganismo, esto explicaría que, en el primer tercio del monitoreo, donde hubo un contenido mayor de proteínas, el crecimiento de micelio fue lento, y hasta después de las 72 horas el hongo fue creciendo con mayor velocidad.

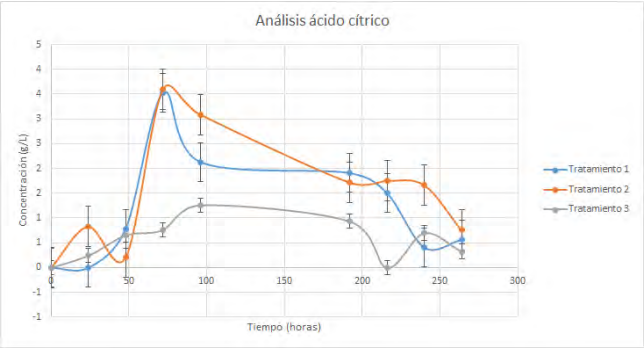
El metabolismo para la producción de ácido cítrico favorece la desproteinización gradual del medio de cultivo, por lo que se puede esperar que las proteínas tiendan a disminuir mientras que la cantidad de ácido cítrico se va favoreciendo, punto que si se pudo observar en la figura 1 y 3.

Se debe resaltar que, al terminarse poco a poco los nutrientes, en este caso proteínas, el hongo comienza a entrar en un estado de estrés, y favorece la inducción de producción de proteínas intracelulares por lo que el aumento ligero en alguno de los puntos puede deberse a esto.

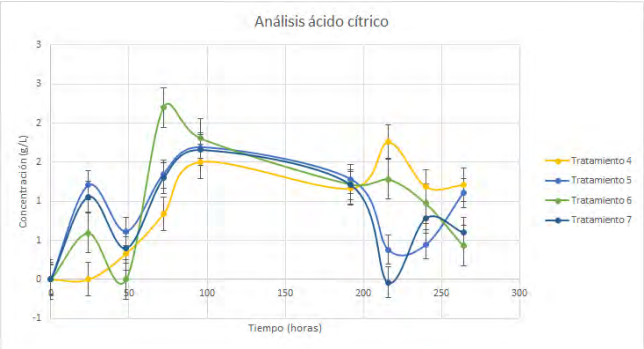
Para el caso de la biosíntesis de ácido cítrico se observa un ligero aumento en la concentración a las 24 horas, seguido de un decremento, esto puede deberse a que se lleva a cabo el ciclo de los ácido tricarboxílicos, produciendo ácido cítrico, sin embargo el microorganismo se encuentra en una fase temprana de crecimiento por lo que intervienen enzimas del ciclo de Krebs que lo degradan, debido a estos intermediarios son requeridos para la formación de biomasa e inhibiendo de esta forma la acumulación de ácido cítrico [13].

La mayor producción de ácido cítrico se observa a las 72 horas de incubación (Tratamientos 1, 2 y 6) y a las 96 horas (Tratamientos 3, 4, 5 y 7), obteniendo los mayores rendimientos (Yps) a las 72 horas en el tratamiento 2 con un 8.9 % y en el tratamiento 1 con 8.73 %.

Después de las 96 horas se observa en todos los tratamientos un decremento en el comportamiento de la producción de ácido cítrico.



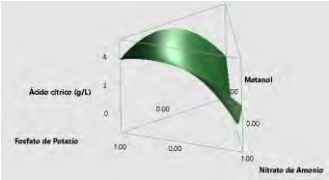
a



b

Fig. 4. Comportamiento de la concentración de ácido cítrico. a. Tratamientos 1, 2 y 3. b. Tratamientos 4, 5, 6 y 7.

En la figura 5a se observa la gráfica de superficie de respuesta y en la figura 5b la gráfica de contorno, donde podemos observar que la mayor producción de ácido cítrico se obtiene suplementando el lactosuero con cantidades altas de fosfato de potasio, metanol en proporciones medias y prácticamente ausencia de nitrato de amonio.



a b

Fig. 5. Análisis de mezclas, usando la concentración de ácido cítrico producido como variable de respuesta. a. Gráfica de superficie de respuesta. b. Gráfica de contorno.

El modelo tuvo un ajuste de 85.4%, realizando una optimización se obtuvo que el máximo rendimiento que puede alcanzarse es de 11.7% a las 72 horas de cultivo, utilizando 3.15 g/L de fosfato de potasio, 3.76% metanol y en ausencia de nitrato de amonio.

El fósforo se requiere para las fosforilaciones de sustrato, la producción de ATP/ADP y, la síntesis de ADN/ARN de células nuevas y/o en crecimiento y el potasio es un co-factor de varias enzimas glicolíticas, es un activador de enzimas del ciclo de Krebs y juega un papel importante como osmorregulador (Bomba Na+/K+) [18], por lo que ambos micronutrientes deben de estar disponibles en el caldo de fermentación para la producción de ácido cítrico.

Se ha observado que la adición de metanol mejora la biosíntesis de ácido cítrico a partir de cepas de *Aspergillus niger* adicionando 4% a las 48 horas de fermentación[10], sin embargo en el presente experimento la suplementación se realizó antes del momento de la inoculación.

Con respecto al nitrógeno se ha observado que una limitación de nitrógeno es esencial para la producción de ácido cítrico [13], por lo que la suplementación mediante nitrato de amonio debe realizarse en pequeñas cantidades como lo muestra la gráfica de contorno (figura 5b).

IV. Conclusiones

El perfil de azúcares reductores comprueba que el suero de leche dificulta el crecimiento del hongo y por consecuencia la producción de ácido cítrico debido al tiempo mayor que toma desdoblar y absorber la lactosa como nutriente, una alternativa para esto es el empleo de algún hidrolizado glicosídico para facilitar el metabolismo de ácido cítrico.

La cantidad de proteínas presentes en el suero son suficientes para que el hongo crezca de manera adecuada en el medio líquido, se debe analizar la desproteinización para favorecer la producción de ácido cítrico y no la morfología del hongo.

De acuerdo a la suplementación, el análisis mediante superficie de respuesta señala que el nitrógeno en forma limitada ocasiona estrés en el hongo y por consecuencia un aumento en la producción de ácido cítrico determina además que el suplemento más importante es el fosfato de potasio, quedando como perspectiva en análisis de estos micronutrientes de forma separada.

Reconocimientos

Al Instituto Politécnico Nacional campus Guanajuato (IPN-UPIIG) por brindar la infraestructura para la realización del proyecto.

Referencias

[1] Raper K. y Fennell D. (1965). The Genus Aspergillus. Williams and Wilkins: 1-686

[2] Kubicek C. & Rohr M., (1989). Citric Acid fermentation. Crit Rev. Biotechnolo; 4:331-57.

[3] Gupta S., Sharma C., Heding L., Jorgensen O., (1976). Effect of sugars, hydrogen ion concentration and ammonium nitrate on the formation of citric acid by *Aspergillus niger*. Acta Microbiol Acad Sci Hung 23:63-7.

[4] Hossain M., Brooks J., Maddox I., (1984). The effect of the sugar source on citric acid production by *Aspergillus niger*. Appl Microbiol Biotechnol 31:17-24.

[5] Xu B., Madrit C., Rohr M & Kubicck C., (1989). The influence if type and concentration of the carbon source on production of citric acid by *Aspergillus niger*. Appl Microbiol Biotechnol 30:553-8.

[6] Lactosuero: Importancia en la industria de alimentos. Ricardo Adolfo Parra Huerta.2008.

[7] Valencia E., Ramirez M.L., 2009. La industria de la leche y la contaminación del agua, Instituto Tecnológico de Puebla, Departamento de Ingeniería en Biotecnología, Universidad Politécnica, 73: 27-31.

[8] Hernández M. y Vélez J., 2014. Suero de leche y su aplicación en la elaboración de alimentos funcionales. Universidad de las Américas; Puebla, México. pp 13-22.

[9] López P., (2002). Diagnóstico de la producción del suero en las empresas de lácteos
del Estado de Guanajuato. MACACO: Irapuato, Guanajuato.

[10] El-Samragy, Y. A., Khorshid, M. A., Foda, M. I., & Shehata, A. E. (1996). Effect of fermentation conditions on the production of citric acid from cheese whey by Aspergillus niger. International Journal.

[11] Murad, A. E.-H., & Khalaf, S. A.-D. (2015). Citric acid production from whey with sugars and additives by *Aspergillus niger*. African Journal of Biotechnology, 2(10):356–359.

[12] Kiel H Guvrin R, Henis Y (1981). Citric acid fermentation by *Aspergillus niger* on low sugar concentrations and cotton waste. Appl. Environ. Microbiol. 42: 1-4.

[13] Max, B., Salgado, J. M., Rodríguez, N., Cortés, S., Converti, A., & Domínguez, J. M. (2010). Biotechnological production of citric acid. Brazilian Journal of Microbiology, 41(4): 862–875.

[14] Miller, G. L. (1959). Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. Analytical Chemistry 31(3): 426-428.

[15] Bradford, M. (1976). A Rapid and Sensitive Method for the Quantification of Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Protein-Dye Binding. Analytical Biochemistry. 72: 248–254.

[16] Farajzadeh, M. y , S. (2002). Citric Acid Determination by Dual Wavelength Spectrophotometry. Journal of the Chinese Chemical Society 49: 619-624.

[17] Rahardjo Y. (2005) Fungal mats in solid-state fermentation. Tesis Doctoral, Universidad de Wageningen, Holanda.

[18] Papagianni, M. 2007. Review: Advances in citric acid fermentation by *Aspergillus niger*: Biochemical aspects, membrane transport and modeling. Biotechnol. Adv. 25:244 -263.
.

Proceso de hidrodesoxigenación de fenol utilizando catalizadores a base de cobalto molibdeno soportados en alúmina-titania

I. Pinzón Ramos, C. O. Castillo Araiza, J. A. de los Reyes Heredia*
Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica
Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa
Ciudad de México, México.
coca@xanum.uam.mx

***Resumen*— En este trabajo se presenta la evaluación de catalizadores a base de cobalto y molibdeno soportados en óxidos mixtos de alúmina- titania a diferentes cargas de molibdeno (10, 12 y 15% en peso) en las reacciones de hidrodesoxigenación de fenol utilizando un reactor por lotes a 5.5 MPa y temperaturas de 320°C a 360°C. Los resultados mostraron que los catalizadores con 12 % de Mo son más activos y al aumentar la temperatura la velocidad de reacción incrementa favoreciendo al catalizador más activo.**

***Keywords*—bio-aceite; hidrodesoxigenación; fenol; catalizador.**

INTRODUCCIÓN

Los biocombustibles se consideran como una importante alternativa al uso de combustibles derivados del petróleo, ya que por medio de éstos la generación de gases contaminantes como óxidos de azufre y nitrógeno son muy bajos [1]. Un interesante bio-aceite de segunda generación es el aceite de pirólisis, que se obtiene a partir de biomasa lignocelulósica, esta biomasa se obtiene de residuos agroindustriales, desechos agrícolas, etc. y no compiten con la producción de alimentos [2].

Los aceites de pirólisis están formados por cadenas complejas de hidrocarburos, que pueden ser utilizadas como combustibles. Sin embargo, una consideración importante de estos bio-aceites es que no se pueden utilizar directamente en un motor de combustión por el alto contenido de oxígeno, para que se puedan utilizar requieren una transformación química a través de la eliminación de las moléculas de oxígeno que ayude a elevar la volatilidad del bio-aceite, darle estabilidad térmica, reducir la viscosidad y al mismo tiempo disminuir el peso molecular [3].

El proceso de hidrodesoxigenación (HDO) es uno de los hidrotratamientos más eficientes debido a que logran eliminar la mayor cantidad de oxígeno presente en los bio-aceites. Sin embargo, este proceso aún no se lleva cabo a nivel industrial, ya que no se ha encontrado un catalizador adecuado y las condiciones óptimas del proceso. La HDO implica la presencia de un catalizador e hidrógeno a temperaturas moderadas (200-400 °C) y presiones (< 100 bar), para eliminar el oxígeno en forma de agua [4].

Diversos estudios han utilizado moléculas modelo representativas del bio-aceite como los fenoles por su baja reactividad en el proceso de HDO. Recientemente, Tavizón et al. (2016) demostraron que el soporte de óxidos mixtos alúmina-titania (Al/Ti =2) proporciona una mayor actividad y selectividad en las reacciones de hidrodesoxigenación de fenol con respecto a los óxidos puros, debido a la interacción metal soporte de los catalizadores $CoMo/Al_2O_3$ -TiO_2 y al aumento en la disponibilidad de especies en coordinación octaédrica (CoOx y MoOx) consideradas precursoras de la fase activa [5].

METODOLOGÍA

A. *Síntesis de catalizadores*

El soporte se sintetizó por el método sol-gel utilizando las sales precursoras de Alúmina: tri-sec-butóxido de aluminio ($C_{12}H_{27}AlO_3$, Aldrich 97%) y Titania: butóxido de titanio ($C_{16}H_{36}TiO_4$, Aldrich 97%), utilizando una relación de alúmina- titania (Al/Ti=2).

Los metales Cobalto y Molibdeno se impregnaron por el método de impregnación incipiente manteniendo una relación atómica de (Co/(Co+Mo) =0.2). Se varió la carga de metal (molibdeno) de 10, 12 y 15% en peso p/p. Se realizaron pruebas de caracterización del material como Espectroscopía Raman, Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS) y Reducción a Temperatura Programada (TPR).

B. *Reacción*

Las pruebas de reacción se llevaron a cabo en un reactor por lotes con una presión de 5.5 MPa y temperaturas de 320°C y 360°C, utilizando hexadecano como solvente. Antes de la reacción los catalizadores se activaron *ex situ* en un reactor de lecho fijo con una mezcla de 15 % mol H_2S/H_2 (Praxair) con un flujo de 4 l/h. La rampa de calentamiento fue de 3 °C/min hasta 400 °C, durante 2 h. Posteriormente, las muestras se

enfrían a temperatura ambiente, a esa temperatura se elimina el exceso de H_2S con un flujo de N_2. Se calcularon las velocidades iniciales de reacción utilizando ecuaciones de velocidad de pseudo -primer orden.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con respecto a la prueba de caracterización de Reducción a Temperatura Programada (TPR) se encontró que la variación en la carga provoca un desplazamiento de los picos de reducción obtenidos y un aumento en la intensidad de los mismos. En la Fig. 1 se puede observar que en general se encontraron 3 picos definidos para cada catalizador, sin embargo, la intensidad y temperatura de reducción no es la misma.

De acuerdo con la literatura [6,7], los picos de reducción a temperaturas entre 470-495°C corresponden a la reducción de Co en coordinación octaédrica (Co^{oh}) $Co^{3+}\rightarrow Co^{2+}$, los picos entre 665-705°C corresponden a la reducción de Mo en coordinación octaédrica (oh) (Mo^{oh}) $Mo^{6+}\rightarrow Mo^{4+}$ y los picos entre 835-845°C corresponden a la reducción de ambos pero en coordinación tetraédrica(th) (Co^{th}) $Co^{2+}\rightarrow Co^{0}$ y (Mo^{th}) $Mo^{4+}\rightarrow Mo^{0}$ dentro del último pico también se encuentra la reducción de Titania (TiO_2). Por lo tanto, el aumento en el porcentaje de Mo en un 15% provoca un aumento de las especies de Co en coordinación octaédrica de 58% con respecto al de 10% de Mo y 44% con respecto al de 12% de Mo.

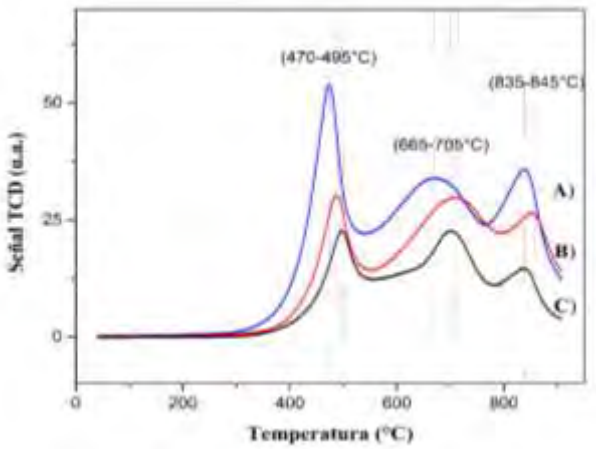


Fig. 1. Reducción a Temperatura Programada de los catalizadores de cobalto molibdeno soportados en alúmina-titania con A)15, B)12 y C)10% de Mo.

Los espectros de reflectancia difusa obtenidos para los soportes impregnados con Molibdeno (Mo) en 10, 12 y 15% de Mo se muestran en la Fig. 2. Las bandas de absorción obtenidas se encuentran entre 200 y 420 nm.

Con base en los cambios en porcentaje del molibdeno, se puede observar que en longitudes mayores de 400 se tiene un incremento en la banda de absorción hacia la luz visible con respecto al aumento del porcentaje de Molibdeno.

Las bandas entre 220-280 nm son atribuidas comúnmente a especies de molibdato en coordinación tetraédrica(th) Mo^{th}, y las bandas 290-350 nm representan a las especies de Molibdatos en coordinación octaédrica (oh) Mo^{oh}, además en 320 nm se puede identificar las especies de Mo-O-Mo.

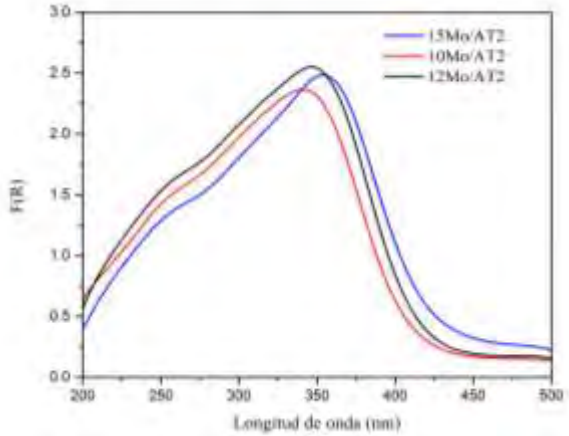


Fig. 2. Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS) con 10, 12 y 15% de molibdeno

Al realizar las pruebas de reacción a 320°C y 5.5 MPa se obtuvieron las curvas de conversión de fenol respecto al tiempo para los tres catalizadores, con esta información se calcularon las velocidades de reacción iniciales con respecto a la masa del catalizador (R_0/g cat) y con respecto a la carga de Molibdeno (R_0/g Mo).

Se encontró que el catalizador con 12% de Mo presenta una actividad de 73.2 x10-8 (molfenol /gcat s); 1.5 veces mayor que el de 15% y 2.2 veces mayor que el de 10% Mo con respecto a la masa del catalizador y en cuanto a la velocidad intrínseca se obtuvo que el catalizador con 12% de Mo también presento la mayor actividad, 2 veces mayor que la velocidad de ambos catalizadores (10 y 15% de Mo) como se muestra en la Fig. 3.

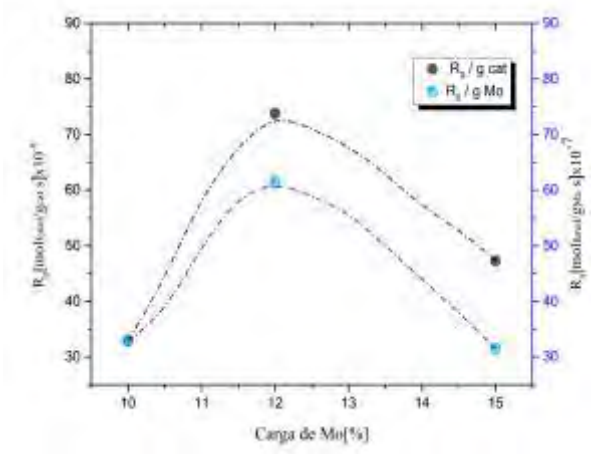


Fig. 3. Velocidad inicial de reacción respecto a la masa de catalizador y la masa de molibdeno a diferentes cargas de 10, 12 y 15% en peso de Molibdeno.

Al aumentar la temperatura a 360°C, se obtuvo un incremento en la velocidad de reacción inicial alrededor de cinco veces con respecto a la temperatura de 320°C, esto se debe principalmente a la relación que existe entre la constante de velocidad con la temperatura como lo expresa la ecuación de Arrhenius.

CONCLUSIONES

Con los resultados obtenidos se puede concluir que el efecto de la carga de Mo se ve reflejado tanto en las pruebas de caracterización como en la actividad de los catalizadores en las reacciones de hidrodesoxigenación. El aumento de las especies octaédricas puede favorecer la actividad catalítica, sin embargo, al aumentar el contenido de Mo, como se demostró en el catalizador con 15% de Mo, la actividad puede disminuir por el efecto de las especies que se forman en la superficie del catalizador y por consecuencia en los sitios activos. Por lo tanto, se puede concluir que el porcentaje de Mo en estos catalizadores a base de cobalto molibdeno soportados en óxidos mixtos de alúmina-titania para reacciones de HDO se encuentra alrededor de 12% debido a que se obtuvo mayor actividad catalítica.

Además, el incremento de la temperatura favoreció significativamente la velocidad de reacción, que se atribuye a la dependencia de la constante de velocidad por la ecuación de Arrhenius, sin embargo, se tienen que realizar pruebas de resistencia del catalizador a temperaturas más altas.

REFERENCIAS

[1] Nigam, P. S., & Singh, A. (2010). Production of liquid biofuels from renewable resources. Elsevier, Progress in Energy and Combustion Science, 52-68.

[2] Mortensen, P. M., Grunwaldt, J.-D., Jensen, P., Knudsen, K., & Jensen, A. (2011). A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. Elsevier, Applied Catalysis A: General, 1-19.

[3] Dabros, T. M., Stummann, M. Z., Høj, M., Jensen, P. A., Grunwaldt, J.-D., Gabrielsen, J., Jensen, A. D. (2018). Transportation fuels from biomass fast pyrolysis,catalytic hydrodeoxygenation,and catalytic fast hydropyrolysis. Progress in Energy and Combustion Science 68, 268-309.

[4] Ryymin, E.-M., Honkela, M. L., Viljava, T.-R., & Krause, A. I. (2010). Competitive reactions and mechanisms in the simultaneous HDO of phenol and methyl heptanoate over sulphided NiMo/-Al2O3. Applied Catalysis A: General, 114-121.

[5] Tavizón, J.A.Suárez,V.A.,del Ángel,P.,and de los Reyes,J.A. Int. J. Chem. React. Eng. (2016);14(6)

[6] Vakros, J., Lycourghiotis, A., Voyiatzis, G., Siokou, A., & Kordulis, C. (2010). CoMo/Al2O3-SiO2 catalysts prepared by co-equilibrium deposition filtration: Characterization and catalytic behavior for the hydrodesulphurization of thiophene. *Applied Catalysis B: Environmental 96* , 496–507.

[7] Ji, J., Duan, X., Qian, G., Zhou, X., Tong, G., & Yuan, W. (2014). Towards an efficient CoMo/g-Al2O3 catalyst using metal amine metallate as an active phase precursor: Enhanced hydrogen production by ammonia decomposition. *International journal ofhydrogen energy 39*, 12490-12498.

Optimización de un sistema de refrigeración solar por compresión

A. Parra Caro, M. G. Rojas Torres, M. Estrada Jaramillo
Ingeniería en Energía
Universidad de la Ciénega del Estado de Michoacán de Ocampo
Sahuayo, México
adolfoparracaro8@gmail.com, mgrojas@ucienegam.edu.mx, mestrada@ucienegam.edu.mx

***Resumen*— La demanda energética debido al proceso de refrigeración va en aumento, por ello en la actualidad se ha buscado mejorar la eficiencia de los sistemas de refrigeración, considerando la integración de energías alternativas en el proceso. La reducción del consumo energético para la refrigeración juega un papel importante en la sociedad, ya que impacta directamente en el costo y en el ambiente. En este trabajo se presenta la evaluación de un sistema de refrigeración por compresión que utiliza energía solar para su funcionamiento considerado de baja tecnología, asimismo se compara con un equipo de refrigeración convencional, con una capacidad equivalente. La evaluación y comparación de los sistemas se realiza a través del análisis energético y exérgico, también se considera el costo de inversión y costo de operación. El Coeficiente de Operación (COP) del Sistema de Refrigeración Solar (SRS) es de 1.40 y su COPCarnot es de 14.923, en el Sistema de Refrigeración Convencional (SRC) su COP es de 112.60 y el COPCarnot del mismo es de 13.271, lo cual indica que el SRS tiene un buen desempeño comparado con el SRC.**

***Keywords*— Refrigeración, Solar, Eficiencia, Optimización.**

I. INTRODUCCIÓN

En el año 2015 se reporta que en México el 98.5% por ciento de los hogares obtiene la luz eléctrica del servicio público y que uno de los principales usos finales de esta energía es la refrigeración [1], con un consumo promedio de 575 watts por hora, considerando el uso de equipos de 13 ft3 y 14 ft3 para este consumo [2]. El uso adecuado de la energía no solo genera impactos positivos en la economía sino en el ambiente, ya que en México el 78.9 % de la producción proviene de fuentes fósiles [3]; por ello las energías renovables tienen un área de oportunidad en la refrigeración. De igual manera es importante establecer medidas que permitan optimizar el funcionamiento de los sistemas de refrigeración; debido a esto, es necesario la búsqueda de alternativas para la refrigeración, que sean más amigables con el ambiente. En este sentido, actualmente existen empresas que se dedican a la fabricación de prototipos de refrigeración solar, entre las que sobresalen la empresa española Edibon [4], que se dedica a la fabricación y montaje de maquetas de refrigeración solar con todos los componentes del ciclo de refrigeración, controlada por una caja de interfaz a través de una PC, es un sistema TCRC que permiten la demostración del ciclo de refrigeración por compresión este sistema es un equipo compacto de sobremesa que va montado en una estructura de aluminio anodizado y paneles en acero pintado, estos sistemas aún están en desarrollo, por lo que es necesario realizar una mayor investigación para mejorar la refrigeración implementando energías alternativas. En este trabajo se plantea una alternativa a los sistemas de refrigeración convencional con el objetivo de contribuir a la reducción del consumo de energía eléctrica, implementando energías renovables para reducir el consumo de las fuentes fósiles. En la propuesta, se evalúan dos sistemas de refrigeración por compresión, el primero es de baja tecnología ya que está montado de manera artesanal y tiene una capacidad de 5 pies cúbicos (SRS), teniendo un consumo promedio de energía eléctrica de hasta 273 kWh/año [2]. El siguiente sistema de refrigeración evaluado es de tipo convencional que tiene una capacidad de 4.89 pies cúbicos (SRC) y su consumo de energía anual es de 333 kWh/año.

II. METODOLOGÍA

A. Descripción del Sistema de refrigeración (SRS)

El SRS se muestra en la Fig. 1, se presentan los diferentes componentes que lo conforman y se identifica cada elemento.

Fig. 1. Identificación de los Principales Componentes del SRS: 1) Compresor, 2) Condensador, 3) Válvula de expansíon, 4) Evaporador, 5) Cámara de refrigeración, 6) Inversor de corriente, 7) Banco de baterías, 8) Controlador de cargas y 9) Paneles fotovoltaicos.

El funcionamiento del sistema se representa en la Fig. 2, donde la función del compresor, consiste en comprimir el refrigerante donde se ubica el punto 1, el cual llega al condensador donde se extrae el calor del refrigerante en el punto 2, posteriormente sale del condensador y llega a la válvula de expansión en el punto 3, ésta se encarga de expandir el refrigerante, el cual pasa a la entrada del evaporador que es

el punto 4 donde se lleva a cabo el intercambio de calor en la cámara de refrigeración, completando el ciclo de refrigeración.

Se evaluó la operación del SRS considerando los puntos que se presentan en la Fig. 2, en donde se hicieron mediciones de temperaturas. El tiempo de operación del SRS es de una hora en donde se accionó el compresor durante 15 minutos y 15 minutos en reposo. Las temperaturas medidas se utilizan para el cálculo de COPcarnot con la ecuación (3), el balance de exergía se calcula con la ecuación (5); con la ecuación (6), se calcula la exergía específica, el balance de energía se calcula con la ecuación (2), con la ecuación (4) se calculó el COP, y para el cálculo de eficiencia por segunda ley es con la ecuación (7).

B. *Descripción Sistema de Refrigeración Convencional (SRC)*

Para el SRC se llevó a cabo una evaluación similar a la realizada en el SRS, en la Fig. 3 se identifican los puntos que se utilizaron para la medición de variables de operación. El material utilizado es el siguiente: 4 Termopares de tipo J, 2 Medidores de temperatura, 1 medidor de humedad relativa y temperatura ambiente. Para este análisis, se evaluó el refrigerador de la marca comercial Whirlpool. El tiempo de operación de este sistema es accionado cada 14 minutos y 3 minutos de reposo.

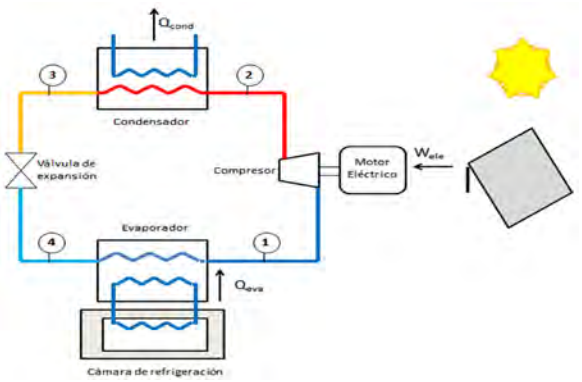


Fig. 2. Esquema generalizado del SRS.

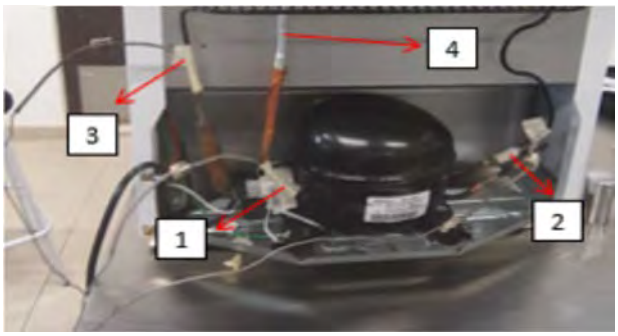


Fig. 3. Identificación de los puntos monitoreados.

C. *Análisis termodinámico*

Las ecuaciones que modelan a los sistemas de refrigeración (SRS Y SRC) se presentan a continuación a través de los balances de masa, energía y exergía [5]. Para el estado muerto se considera T0= -4.45°C y P0 = 84.11 kPa.

Balance de Masa: $\dot{m}_e$ representa el flujo másico de entrada en al compresor y $\dot{m}_s$ es la salida del compresor.

$$\sum \dot{m}_e = \sum \dot{m}_s \qquad (1)$$

Balance de Energía: Q_j representa el calor de los equipo como el condensador, evaporador de los SRS y SRC, $\dot{W}$ es la potencia de compresor.

$$dE_{vc}/dt = Q_j - \dot{W} + \sum \dot{m}_e[h+(V/2) + gz]_e - \sum \dot{m}_s[h+(V/2)+ gz]_s \qquad (2)$$

El COP de Carnot se define como: La $T_{caliente}$ es la temperatura del condensador y $T_{fría}$ es la temperatura de la cámara de refrigeración.

$$COP_{Carnot} = T_{caliente} / (T_{caliente} - T_{Fría}) \qquad (3)$$

El COP se define como: Q_{eva} es el calor del evaporador, y $w_{electrico}$ es el trabajo efectuado por el compresor.

$$COP = Q_{eva} / w_{electrico} \qquad (4)$$

Balance de Exergía: $\dot{E}x_d$ es la destrucción de exergía, T_0 es temperatura del estado muerto y T_j es la temperatura media del equipo evaluado evaluar.

$$\sum (1-T_0/T_j)\, Q_j - \dot{W} + \sum \dot{m}_e\, \psi_e - \sum \dot{m}_s\, \psi_s = \dot{E}x_d \qquad (5)$$

ψ es el flujo de exergía, se toman la h_0, s_0 y T_0 que corresponde al estado muerto.

$$\psi = (h - h_0) - T_0(s - s_0) \qquad (6)$$

η_x es la eficiencia de segunda ley, $\dot{E}x_{out}$ es la destrucción de exergía a la salida del equipo, $\dot{E}x_{in}$ es la destrucción de exergía a la entrada del equipo.

$$\eta_x = \dot{E}x_{out} / \dot{E}x_{in} \qquad (7)$$

III. Resultados y Discusiones

En Tabla 1, se presenta las propiedades termodinámicas temperatura, presión, entalpia, entropía y flujo de exergía del SRS obtenidas a partir de la evaluación de la operación del sistema. En Tabla 2 se presenta las propiedades termodinámicas temperatura, presión, entalpia, entropía y flujo de exergía del SRC una vez realizada la evaluación de la operación del sistema.

Tabla1. Propiedades del SRS.

Estado	T [°C]	P [kPa]	h [kJ/kg]	s [kJ/kg-K]	ψ [kJ/kg]
1	22.45	615.7	262.8	0.9215	41
2	35.58	871.8	270.0	0.9215	48.17
3	38.55	871.8	273.3	0.932	48.61
4	1.95	615.7	273.3	0.9562	42.11

Tabla 2. Propiedades del SRC.

Estado	T[°C]	P[kPa]	h[kJ/kg]	s[kJ/kg-K]	ψ[kJ/kg]
1	36.35	920.3	269.6	0.9166	49.08
2	32.35	669	271.6	0.9447	45.41
3	40.65	669	279.9	0.9716	46.54
4	-0.75	920.3	50.94	0.1992	23.15

En Tabla 3 se muestran los flujos de energía de los dos sistemas de refrigeración (SRS y SRC). En la Tabla 4, se hace la comparación de los sistemas de refrigeración SRS y SRC, analizando la destrucción de exergía específica (e_{xd}). Como se puede notar, en el caso del evaporador del SRS el valor de e_{xd} es de 82.90% que es menor que el del SRC, ya que en este caso el evaporador tiene mejor desempeño en el equipo de SRS, ya que el porcentaje de destrucción de exergía es menor que el de SRC. Además, se identifica que en el caso del compresor el valor de e_{xd} de ambos sistemas tienen una diferencia del 2%, ya que los compresores son diferentes, de modo que el sistema de refrigeración solar destruye más energía que el convencional. De igual manera, se nota en el condensador del SRS que se destruye más exergía que el convencional, sin embargo, la diferencia es mínima. En la Tabla 5, se hace la comparación de los sistemas de refrigeración SRS y SRC analizando el COP, COP_{Carnot} en cada caso, así como también la eficiencia de exergía, la capacidad de cada sistema, el costo de inversión y costo de operación. En el primer caso el COP del SRS es de 1.40 en comparación con el SRC, es una gran diferencia, ya que los sistemas tienen diferencias en los componentes. En el caso del COP_{Carnot} para el SRS es de 14.923 y para el SRC es de 13.271, se puede notar que el COP_{Carnot} es más alto en el SRS que en el SRC esto debido a que el evaporador tiene un mejor desempeño. Por otro lado, en la eficiencia de exergía en el SRS tiene un valor de 0.149, siendo un valor muy pequeño, el cual puede ser debido al aislamiento de la cámara de refrigeración, en comparación con el SRC que tiene un valor de eficiencia de 13.35. Finalmente, la operación del SRC tiene un costo de $34.22 M.N., por el funcionamiento de una hora de trabajo del compresor y para el caso del SRS se tendría un ahorro de $ 54.34 M.N., durante una hora de funcionamiento del compresor. Adicionalmente, en la Fig.4 se presentan los perfiles de temperaturas de la cámara de refrigeración tanto del SRS y como del SRC. Se observa un comportamiento diferente mismo para ambos casos, ya que para el SRC cuando deja de trabajar el compresor hay un pequeño incremento de temperatura, sin embargo, para el SRS tiende a alcanzar la temperatura ambiente, debido al poco aislamiento.

Tabla 3. Flujo de Energía

No	Equipo	e [kJ/kg]	
		SRS	SRC
1	Evaporador	10.43	218.7
2	Compresor	7.168	1.942
3	Condensador	3.265	8.323
4	Válvula Estrangulación	0	0

Tabla 4. Destrucción de exergía de los SRS y SRC.

No	Equipo	e_{xd} [kJ/kg]		e_{xd} [%]	
		SRS	SRC	SRS	SRC
1	Evaporador	1.399	42.63	82.90	84.97
2	Compresor	0.2885	7.539	17.10	15.03
3	Condensador	0.00003858	0.0008221	0.0023	0.0016

Tabla 5. Comparación SRS y SRC

Variable	SRS	SRC
COP	1.40	112.60
COP_{carnot}	14.923	13.271
ηx	0.149	13.350
Volumen (ft^3)	5	4.8981
Costo Inv. ($ M.N.)	6,464.67	4,580.00
Costo Op. ($ M.N.)	54.34	34.223

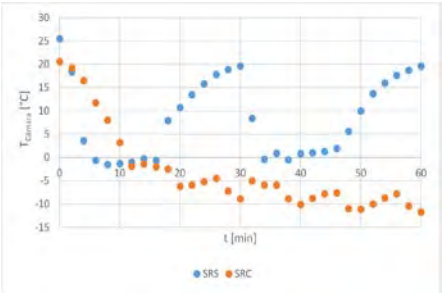


Fig. 4. - Perfiles de temperaturas de la cámara de los SRS y SRC.

IV. Conclusión

En el SRS no se cuenta con un aislamiento adecuado, el cual permita mantener la temperatura de la cámara de refrigeración, indicando que no se aprovecha el frio obtenido. El condensador del SRS puede operar con un mejor desempeño a través de una optimización del área de transferencia de calor de este. El SRC tiene mejor desempeño, sin embargo, el SRS tiene la posibilidad de mejorar su desempeño y puede ser más provechoso que el SRC, por el simple hecho de usar una fuente de energía renovable y ser una tecnología en desarrollo y amigable con el ambiente tiene un potencial de desarrollo importante para su aplicación.

Referencias

[1] G. Cruz y M. A. Durán, "El consumo de energía eléctrica en los hogares de México por nivel de ingresos", Tiempo Económico, Vol. X, No. 31, 2015, pp 43-56.

[2] F.G. Arroyo-Cabañas, J.E. Aguillón-Martínez, J.J. Ambríz-García, G. Canizal "Electric energy saving potential by substitution of domestic refrigerators in Mexico", Energy Policy., 37, p. 4737–4742, 2009.

[3] SENER, "Infraestructura actual del Sistema Eléctrico Nacional", Programa de desarrollo del Sistema eléctrico Nacional 2018-2032, 2018.

[4] Maldonado-Ubeda Harenia del carmen, T.-M. M. J., Edwin-Antonio Reyes Aguilera, Luis Lorenzo Fuentes Peralta. (2015). "Evaluación de un prototipo didáctico de refrigeración solar".

[5] K. Wark Y D. Richard, "Termodinámica", McGraw-Hill, 2001.

Diseño, construcción y operación de un sistema integral para la generación eléctrica con un sistema micro hidráulico para aplicación en comunidades vulnerables

Siles Navarrete Jorge[1], Mendoza Peréz Jorge Alberto[2], Lara Sosa María de Guadalupe[3].

Departamento de Ingeniería en Sistemas Ambientales
Instituto Politécnico Nacional
Escuela Nacional de Ciencias Biológicas
Unidad Zacatenco
Ciudad de México, México

jorge.siles.js97@gmail.com[1], jorgemendozaperez@yahoo.com[2], mariade940705@gmail.com[3]

***Resumen*— Los sistemas micro hidroeléctricos representan una alternativa sencilla, confiable y ambientalmente amigable para la generación de energía eléctrica. Utilizando como fuente la energía potencial del agua, esto es transformado en energía mecánica y posteriormente a eléctrica. Este tipo de sistemas no requiere de mayores obras civiles que alteren el área donde se instalaran. Además, dada su factibilidad constructiva, no requieren conocimientos técnicos avanzados en su diseño, fabricación y operación, permitiendo el funcionamiento 24/365 (24 horas continuas los 365 días del año). La implementación de este tipo de tecnología es cubrir las necesidades de comunidades vulnerables que no cuentan con este tipo de servicio, ayudando a una mejor calidad de vida, garantizando un desarrollo en sus actividades productivas mediante la utilización de energías renovables siendo esta la mejor opción para la partición en los programas del gobierno federal, con los cuales se pretende impulsar en México el desarrollo de tecnologías sostenibles. El desarrollo de tecnología mexicana permite entrar en competitividad en el mercado nacional. La incorporación de este sistema tiene un alto impacto en alcanzar las metas establecidas en la Estrategia Nacional de Cambio Climático ya que se evita la emisión de 5.9092 toneladas de CO_2/año a la atmósfera, su capacidad de generación eléctrica anualmente es de 12902.40 kWh, siendo la generación día de 38.4 kWh, suficiente para mantener 83 lámparas LED de 18 W o 25 televisores de 60 W todo el día, este prototipo lleva de la mano la innovación en su diseño mecánico plasmado en una rueda hidráulica la cual fue construida acorde al sitio para tener el máximo desempeño mecánico aprovechado un caudal de 20 litros por segundo con una altura no mayor a tres metros.**

Palabras claves: Innovación, Diseño, Fabricación, Durabilidad, Hidroeléctrica.

Objetivo: Desarrollar ingeniería aplicada y de diseño en sistemas micro hidroeléctricos buscando principalmente la innovación y el desarrollo tecnologico nacional para comunidades vulnerales minimizando los impactos ambientales.

I. INTRODUCCIÓN

El sector de energía renovable está constituido por todas las formas de energía que se renueva de forma continua. Dependiendo del tipo de fuente utilizada, las energías renovables se clasifican en [1].:

- Eólica
- Geotérmica
- Biomasa
- Solar
- Hidráulica

La mayor parte de la capacidad en operación renovable continúa dominada por la generación hidroeléctrica, con el 48%, que en suma con la energía eólica (16%) representan el 64% de la generación. La generación hidroeléctrica ha constituido una de las opciones más atractivas para la producción de energía, que en sistemas bien planificados brinda importantes opciones de desarrollo social para las comunidades en la zona de influencia de los proyectos. México cuenta con recursos hídricos suficientes y adecuadamente distribuidos, y su potencial hidroeléctrico está en función del almacenamiento de las presas, que es el orden de 150 mil millones de metros cúbicos, éste volumen depende de la precipitación y los escurrimientos en las distintas regiones del país. Actualmente se tienen 181 presas que representan casi el 80% de la capacidad total de almacenamiento del país [2].

Las estructuras hidráulicas existentes y consideradas con potencial de generación, son aquellas con uso principalmente en riesgo, y por lo tanto cuentan con una obra de toma y su viabilidad técnica y económica de cada uno de los sitios de infraestructuras hidráulica existente seleccionado, depende directamente de la capacidad de a instalar (MW) y la generación media anual que puedan producir (GWh). Partiendo de lo anterior, se identifican 362 estructuras hidráulicas que tienen esas características y en los rangos de pequeña (menor a 30 MW), mini (1 a 5 MW) y micro (menor a 1 MW) [3].

II. METODOLOGÍA

Se basa principalmente en las condiciones del sitio y sobre todo en los criterios económicos y ambientales que se dispone en el lugar para lograr un desempeño mecánico óptimo. Se seleccionó como sitio para el sistema, la granja piscícola "Las Alamedas" ubicada en el Estado de México, sitio que cuenta con un efluente de salida de los estanques de crianza de trucha arcoíris (*Oncorhynchus mykiss*)

- **Medición de caudales para admisión inferior:** Se determina el área de la sección transversal marcando cada distancia la profundidad en dicho punto a lo largo de la sección y la velocidad, en tres secciones del río. Con ayuda de una simulación en CAD se determina el área y el caudal se utiliza la fórmula (1):

$$Q=A*V \qquad (1)$$

Dónde: Q=Caudal o gasto (m3/s)

A= Área de sección transversal (m2)

V= Velocidad media del agua en el punto (m/s)

- **Medición de caudales para admisión superior:** Se implementa el llenado de un volumen determinado el cual es cronometrado el tiempo en que tarda en llenarse dicho recipiente y registrado para obtener un caudal promedio.

Parámetros de diseño de rueda hidráulica.

Se analizó la eficiencia de las ruedas hidráulicas en bibliografías para comparar los diferentes tipos de admisión tabla 1 para tener el mejor prototipo [4].

Tabla 1. Cuadro comparativo de la rueda hidráulica

Tipos de rueda	H(m)	Q(m^3/s)	RPM	Diámetro (m)	Eficiencia
Admisión por encima	4-12	1	4-8	3.5-10.5	0.6-0.7
Admisión sobre el eje	2-6	1	4-8	4-8.5	0.6-0.7
Admisión altura del eje	1.5-5	2	3-7	5.0-8.5	0.5-0.7
Admisión bajo el eje	0.4-1.5	3	3-7	2.0-6	0.5-0.65
Admisión por debajo	0.1-1.0				0.3-0.35

Fuente: Monson O.W. Armin J.; Servicio de Selecciones Técnicas.

Después de varias series de análisis en la zona de trabajo y contemplar el aumento del nivel del río y simulaciones, se propuso un diseño de doble admisión, así como un sistema multiplicador de rpm que cubría las expectativas de la eficiencia.

El diseño presenta un total de 30 cangilones-alabes para aumentar la superficie de contacto y disminuir el tiempo de llenado y/o empuje del agua. Una inclinación de 45° [5] se estableció para aumentar la palanca que ejerce la fuerza del agua, consiguiendo un vector de fuerza tangencial a la circunferencia de la rueda para que logre ser más eficiente.

El prototipo se desarrolló en Auto CAD 2018 (Figura 1) tomando como base las condiciones del lugar, como son; creciente de río, zona de construcción y para que el sistema pueda trabajar ininterrumpidamente se adaptó un sistema de elevación manual y/o automático.

Figura 1. Sistema micro hidroeléctrico. Fuente: Siles, AUTOCAD 2018.

Sistema eléctrico: El sistema de generación eléctrica que se propuso es de 1.6 kW, se propone un sistema económico y que cumpla con las demandas energéticas del sitio para el cual opera. En la figura 2 se muestran los principales componentes instalados del sistema aislado.

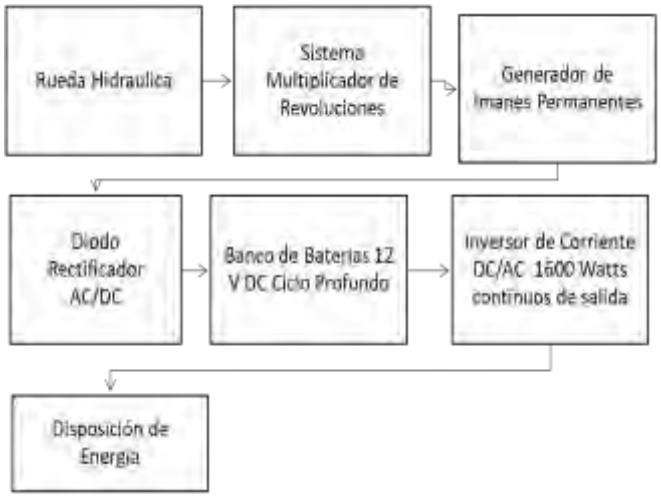


Figura 2. Diagrama de componentes eléctricos del sistema aislado. Fuente: Siles,2019.

Se implementó un generador de imanes permanentes de neodimio con tres fases en corriente alterna que están conectados a un diodo inversor de 1000 V y 100 Amp., el cual convierte de corriente alterna a directa para cargar el banco de baterías a 12 V a 110 Ah en corriente directa. El último componente es el inversor de corriente de corriente directa a corriente alterna con una tensión de salida de 120 V de 3600 W a 30 A pico y 1200 W a 9 A continuos.

Factor de emisión: Para calcular las emisiones asociadas, debe aplicarse un factor de emisión de CO_2 atribuible al suministro eléctrico, también conocido como mix eléctrico que es la combinación de las diferentes fuentes de energía para cubrir el suministro eléctrico de un país (t de CO_2/ MWh) que representa las emisiones asociadas a la generación eléctrica conectada a la red nacional y que es necesaria para cubrir el consumo teórico del lugar. Las posibles emisiones asociadas al consumo de la granja piscícola, fueron evitadas gracias a la implementación del sistema micro hidroeléctrico diseñado. Siendo que el mix eléctrico promedio del año de 2015 fue de 0.458 toneladas de CO_2/MWh, cabe remarcar que las emisiones asociadas al consumo eléctrico son emisiones cubiertas con la Directiva del Comercio de Derechos de Emisión de GEI [6, 7 & 8].

III. Resultados y discusión

El caudal obtenido en el río es de 1 m3/s en promedio y en la parte superior de 20 litros por segundo, por lo cual el desempeño fue el siguiente con un nivel normal y otros en el cual ya se tiene creciente de río.

Tabla 2. Resultados experimentales obtenidos.

	Caudal (m^3/s)	RPM
Nivel normal (admisión superior e inferior)	1.003	10
Nivel elevado (solo con admisión superior)	0.020-0.032	15

Fuente: Siles,2019

Se realizaron pruebas con el generador de bajas rpm, logrando encender 8 lámparas LED de 18 W (Figura 3) a una distancia de 100 metros por más de 30 minutos, hasta que el generador presentó un sobre calentamiento y se detuvo la prueba, ya que se podía afectar el embobinado del generador. La prueba mecánica y eléctrica final, se realizó con todo el equipo eléctrico (Figura 2) montado por un periodo de más de un mes, operando las 24 horas continuas y el desempeño se muestra en la figura 4. En donde se relaciona el voltaje con la demanda eléctrica, este voltaje se midió en las baterías ya que este es uno de los componentes principales del sistema, donde entra y sale energía constantemente. Cabe destacar que el inversor tiene un rango de operación en donde el voltaje en corriente directa debe de ser de 11 a 13 V, sino el inversor se dañaría o simplemente no funciona al bloquearse en automático.

Figura 3. Lámpara LED 18 W de corriente alterna encendida

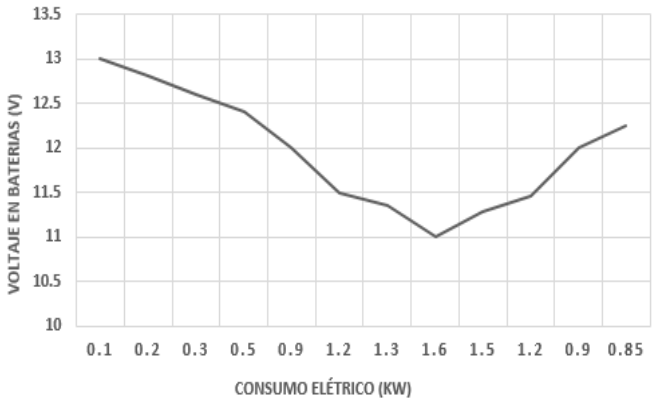


Figura 4. Comportamiento de Voltaje en baterías conforme a los aparatos electrónicos conectados. Fuente: Siles, 2019

Una de las pruebas más destacadas e importantes fue la realizada en circuito abierto y cerrado (Figura 5) donde se correlacionan las rpm de la rueda hidráulica con el voltaje generado.

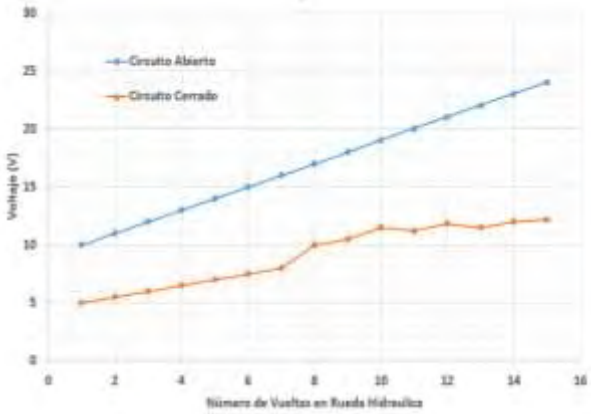


Figura 5. Relación de número de vueltas con el voltaje generado. Fuente: Siles, 2019

Como se observa en la gráfica la tendencia de generación de voltaje en circuito abierto es doble rebasando los 12 volts con tan solo dos vueltas en la rueda hidráulica, esto se debe a que el generador de imanes permanentes no presenta ningún tipo de fuerza contra electromotriz, siendo esto un poco riesgoso para el equipo mecánico ya que a más de 25 rpm se presenta vibraciones considerables con lo cual se aumentaría las fatigas en la estructura. El circuito cerrado hace referencia a que el sistema eléctrico está conectado, pero en este caso solamente el generador de imanes permanentes, diodo rectificador y el banco de baterías. Logrando ejercer la fuerza contra electromotriz en el generador lo que proporciona una resistencia al giro en la rueda hidráulica reduciendo el número de vueltas, también es de destacar que el voltaje empieza a ser contante aproximadamente 12 V después de 10 y un máximo de 15 rpm.

Figura 6. Sistema micro hidroeléctrico en operación.

IV. Conclusiones

El sistema micro hidráulico presenta un alto desempeño en comparación con otros sistemas (Tablas 1 & 2) su diseño minimiza la dependencia de un flujo y una altura mayores, que en algunos sitios no se cuenta. Permite el inicio de investigación en generadores de bajas revoluciones por minuto, se genera la experiencia necesaria en manejo, desarrollo e innovación tecnológica logrando dejar a un lado la dependencia de otros países.

La implementación de este proyecto piloto (Figura 6) permite cumplir con las metas establecidas internacionalmente al cambio climático ya que se evita directamente la emisión de 5.9092 toneladas de CO_2 anualmente, que corresponde a la generación de 12902.40 kW año. El ahorro económico es inmediato en mantenimiento ya que el material de construcción es de buena calidad garantizando su funcionalidad y operatividad sin dejar atrás que este es un sistema aislado.

V. Referencias

[1] Cardona, W.L, Energias renovables unidades de inteligencia de negocios, México D.F., Secretaria de economia, 2013, pp.11-25.

[2] Ana A. Palacios Fonseca, CEMIE-Hidro Base para el Centro Mexicano en Innovacion de Energía Hidraulica, Ed. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, 2017, pp. 10-25

[3] Herendia, L F., Construccion y ensayo de una rueda hidraulica de corriente libre de 2 m de diametro, Perú, Universidad Catolica de Perú, 2009, pp. 1-50.

[4] Carrillo, J. Morales, J. Estudio para la electrificación con energías alternativas, utilizando celdas fotovoltaicas para la electricidad del poblado en cañada colorada, Municipio de Apaxco, Edo. De México. Instituto Politecnico Nacional, México D.F., pp 1-70.

[5] Fransisco J. Castillo G., Conceptos basicos de la navegación a vela.,Club Nautico Muña, pp 82-83.

[6] Rojas, O., Manual básico, Fondo para la protección del agua, México D.F., 2008 pp 20-50.

[7] Escudero, J. y Bornay, J. Manual de energía eolica: Investigación, diseño, promocion, contrucción y explotación de distintos tipos de instalaciones, Ed. Mundi Prensa España, 2004 pp.471.

[8] Oficina Catalan de Canvi Climatic, Guia practica para el calculo de emisiones de gases de efecto invernadero, Ed. Comisión Interdepartamental del Cambion Climatico 2011, pp 10-27.

Efecto de la temperatura en películas conductoras de VO_2 depositadas por sputtering: evaluadas en fotodegradación

G. Chavez Esquivel, D. E. Cortes Cordova
División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Apdo. Postal 02200, CDMX, México
gche@xanum.uam.mx

D. R. Acosta Najarro, C. R. Magaña Zavala, F. Hernández Méndez
Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Apdo. Postal 20-364, Cd. Universitaria, CDMX, México
dacosta@fisica.unam.mx

***Resumen*— En este trabajo se sintetizaron películas conductoras de VO_2 mediante pulverización catódica (Sputtering) con calentamiento ex-situ a 50, 100 y 200 ºC para determinar el efecto de la temperatura en sus propiedades estructurales, y fotocatalíticas. El VO_2 presenta transición del aislante a metal (MIT) debido a que es sensible a los defectos de cristal, como a las vacantes electrónicas generadas durante su síntesis. La película FV50 resulto ser las más activa en la fotodegradación de azul de metileno (AM) donde las constantes cinéticas se ajustaron a un modelo de pseudo-primer orden. Los resultados de caracterización por difracción de rayos X mostraron en 50 y 100 °C microcristalinidad debido a una restructuración de la superficie por efecto de la temperatura. Por otra parte, para la película sin tratamiento y 200 °C se observaron picos característicos de la fase monoclínica y tetragonal de VO_2, corroboradas con DRX y espectroscopia FTIR donde las vibraciones asignadas a V-V y V-O corresponden a dichas fases cristalinas. Por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) de alta resolución de *V 2p* y *O 1s* indicaron dominio de especies V^{5+} sobre V^{4+} y mayormente $O_{lattice}$ sobre $O_{non\text{-}lattice}$ para la película FV50, este comportamiento está relacionado a la generación de vacantes de oxígeno superficiales y una mayor movilidad electrónica entre el bulk y la superficie, así como la obtención de MIT a 50 °C. Las películas de VO_2 en general mostraron morfología granular y buena dispersión de oxígeno y vanadio a lo largo de la superficie obtenida por microscopia electrónica de barrido y mapeo químico. Nuestro trabajo no solo proporcionó una manera fácil de modular el comportamiento MIT de las películas de VO_2, sino que también reveló los efectos de las vacantes de oxígeno como sitios de recombinación de los pares e^-/h^+ durante la fotodegradación de AM.**

***Keywords*—VO_2; Sputtering; fotodegradación; vacantes de oxigeno.**

I. Introducción

Los materiales con transición del aislante a metal (metal insulator transition, MIT), presentan conductividad alta o cero dependiendo de la fase cristalina dominante. Estos suelen ser óxidos metálicos de transición y son ampliamente investigados, debido a sus propiedades específicas como: la magneto resistencia y superconductividad [1]. La transición del óxido metálico es generalmente asociada con la estequiometria del oxígeno, pudiendo modularse en gran medida mediante la introducción de vacantes de oxígeno [2].

El dióxido de vanadio VO_2 se ha estudiado ampliamente debido a sus características MIT. Para este óxido su transición de fase, experimenta un gran cambio de hasta 5 órdenes de magnitud en la transmitancia infrarroja mostrando un comportamiento de conmutación pronunciado [3]. Esta y otras características lo hacen adecuado para muchas aplicaciones prometedoras en varios campos como: películas en ventanas inteligentes, interruptores ópticos, detectores de infrarrojos, y sensores térmicos [4-6].

Además, el VO_2 presenta polimorfismo particularmente en varias formas, incluyendo VO_2 (A), VO_2 (B), VO_2 (M1), VO_2 (M2), VO_2 (M3) y VO_2 (R). A pesar de que la fórmula química sigue siendo la misma, el VO_2 puede asumir varias simetrías cristalinas y estructuras electrónicas que exhiben diferentes propiedades electrónicas y ópticas [7]. Las fases VO_2 (A) y VO_2 (R) son los polimorfos de VO_2 con sistema tetragonal. Por otra parte, las fases VO_2 (M1), VO_2 (M2), VO_2 (M3) y VO_2 (B) son los polimorfos de VO_2 con sistema monoclínico (distintos parámetros de red α, β y γ), siendo los más deseados, ya que muestran grandes cambios en su resistividad eléctrica [8].

Específicamente, la fase metaestable VO_2 (M/R) es termotrópica esto quiere decir que los cambios de fases ocurren en rangos determinados de temperatura; si la temperatura es muy alta, la energía cinética rompe el orden de las moléculas y, por lo tanto, presenta conmutación en las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas [9]. Para VO_2 (M/R) por sus dos fases alotrópicas del VO_2 muestran diferencias estructurales significativas. El B-polimorfismo considerándola una fase metaestable ya que puede convertirse irreversiblemente a la fase termotrópica, VO_2 (M/R) por calentamiento en la atmósfera inerte. La fase VO_2 (M/R) muestra una estructura monoclínica

(rutilo distorsionado) a temperatura ambiente y una estructura de rutilo cuando se alcanza la temperatura crítica [10]. Los cambios estructurales en el VO_2 termotrópico son responsables de la conmutación de sus propiedades, en particular de la transición de MIT. El diagrama de fase para el crecimiento de las diversas fases indica que el VO_2 (M/R) es la fase más estable, luego es el VO_2 (A) seguido de VO_2 (B) como la fase menos estable [11].

Particularmente, el VO_2 y otros sistemas como TiO_2, ZnO, F_2O_3, CdS y ZnS se han empleado como catalizadores en la degradación de colorantes y/o aromáticos con luz ultravioleta o visible. Tras la irradiación, los electrones de la banda de valencia son promovidos a la banda de conducción dejando un agujero detrás. Estos pares de agujeros de electrones pueden recombinarse o interactuar por separado con otras moléculas. Estas especies producen radicales hidroxilo [12]. El VO_2 tienen una brecha energética baja (0.7 eV) haciendo un material poco empleado en fotodegradación. Sin embargo, las diferentes transiciones de fase, el comportamiento MIT y las síntesis de este material a nivel nanométrico promete generar cambios a nivel microestructura que resultan favorables en la fotocatálisis y se amplié su brecha energética [13].

En este trabajo estudiamos el efecto de la temperatura en películas de VO_2 depositados por Sputtering, en sus propiedades estructurales, morfológicas y su evaluación fotocatalítica en la fotodegración de azul de metileno.

II. Metodologia Experimental

A. *Deposito de peliculas de VO_2*

Las películas de VO_2 se depositaron sobre sustratos de FTO/vidrio (Sn:F con una resistencia de 10 a 20 Ω), mediante la técnica de pulverización catódica con magnetrón RF (Sputtering RF) configurado con un target de pentóxido de vanadio (99,95% de pureza de Goodfellow) de 50 mm de diámetro y 3 mm de espesor. Los sustratos de FTO se colocaron a 50 mm de distancia del target con una presión inicial en la cámara de 10^{-6} Torr y una presión de trabajo de 10^{-3} Torr. El deposito por Sputtering se llevó a cabo sobre sustratos de FTO con 7 minutos de depósito y un voltaje de polarización de 550 V, una corriente de 150 Ma y una potencia de 110 W en atmósfera de argón. Finalmente, las películas de VO_2 fueron tratadas térmicamente ex-situ a temperatura ambiente, 50, 100 y 200 °C, nombradas en este trabajo FV, FV50, FV100 y FV200, respectivamente.

B. *Evaluación Fotocatalítica*

Las películas fueron evaluadas fotocatalíticamente en un reactor batch con agitación de 300 mL a T ambiente y P atmosférica, con 100 ppm de azul de metileno (AM). La activación y reacción de las películas fue por medio de luz UV (UVA = 365 nm y 6 watts de potencia), el sistema se encontraba dentro de una caja negra para evitar pérdidas de energía lumínica y el muestreo se realizó tomando alícuotas de 1mL de tal forma que no modificaran significativamente el volumen inicial del reactor. El cambio de concentración de AM se realizó por medio de Espectrofotómetro UV-Vis Agilent HP 8453.

C. *Caracterizacón de las peliculas de VO_2*

Las películas de VO_2 fueron caracterizadas por medio de un difractómetro de rayos X Rigaku D/MAX 2200 equipado con radiación de Cu-Kα (λ = 1.54 Å). Espectroscopia FTIR con un equipo Bruker, Lufkin, TX con accesorio ATR. Espectroscopia Raman con un equipo Thermo Scientific DXR Raman Microscope con un objetivo de 50x y láser He-Ne de 532 nm. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) con un equipo VG Microtech ESCA2000 Multilab UHV (hν=1483.6 eV). Microscopio Electrónico de Barrido de Ultra-Alta Resolución JSM-7800F Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope.

III. Resultados

A. *Fotodegradación de azul de metileno*

Cuando la concentración inicial de contaminantes orgánicos no es alta, la degradación fotocatalítica en la mayoría de los compuestos orgánicos son descritos mediante el modelo de pseudo-primer orden [14]:

Tabla 1

Catalizador	***k* (h^{-1})**	**$t^{1/2}$ (h)**
FV	0.19	3.73
FV50	0.45	1.54
FV100	0.15	4.62
FV200	0.13	5.25

En la Tabla 1, se muestran las constantes cinéticas y el tiempo de vida media calculados para las películas FV, FV50, FV100 y FV200 en la fotodegradación de AM. Donde la película FV50 fue 71% más activo que FV200, este último presento el tiempo de vida media más alto relacionado con el tempo necesario en el cual se consumió la mitad de azul de metileno inicial durante la reacción.

Además, en la Figura 1 se muestra el cambio de concentración como función del tiempo de reacción en la fotodegradación de AM, donde la película FV50 presento un cambio de concentración como función del tiempo mayor que para las películas FV, FV100 y FV200 a tiempos cortos donde la concentración del AM es mayor. En general la reacción fotocatalítica ocurre en la superficie del catalizador, por lo tanto, se espera una buena capacidad de adsorción favorezca la cinética de la reacción. Los modelos cinéticos de adsorción, y específicamente el modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H), son los más comúnmente aplicados para describir reacciones de mineralización fotocatalítica. Los modelos cinéticos basados en L-H relacionan la velocidad de las reacciones catalizadas en la superficie con la superficie cubierta por el sustrato. De acuerdo con el modelo L-H, la velocidad de una reacción superficial unimolecular es proporcional a la cobertura de la superficie.

Sin embargo, a medida que la concentración de los reactivos aumenta por encima de cierto nivel, la superficie del catalizador se satura, y esto puede incluso conducir a una disminución de las velocidades observadas. En algunos casos, los productos intermedios degradables difíciles y su presencia continua en la

superficie también pueden tener un efecto negativo en la tasa de degradación de sus compuestos originales [15].

Por otra parte, a tiempos largos la actividad fotocatalítica presento un comportamiento asintótico donde a 200 min se degrado el 100% de AM, resultando 900 min para degradar 100 ppm de AM con FV200, 9 veces más de tiempo para este último catalizador.

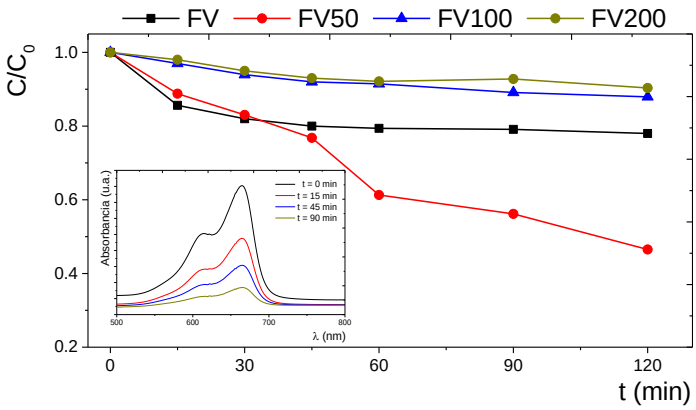


Fig. 1. C/C_0 como función del tiempo (min). Dentro de la imagen el cambio de Absorbancia para λ_{max} (664nm) del azul de metileno para el FV50**.**

B. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica no destructiva que proporciona información de la estructura cristalográfica, la composición química y las propiedades físicas de los materiales. Los espectros de DRX de las películas de VO_2 depositadas por Sputtering se muestran en la Figura 2.

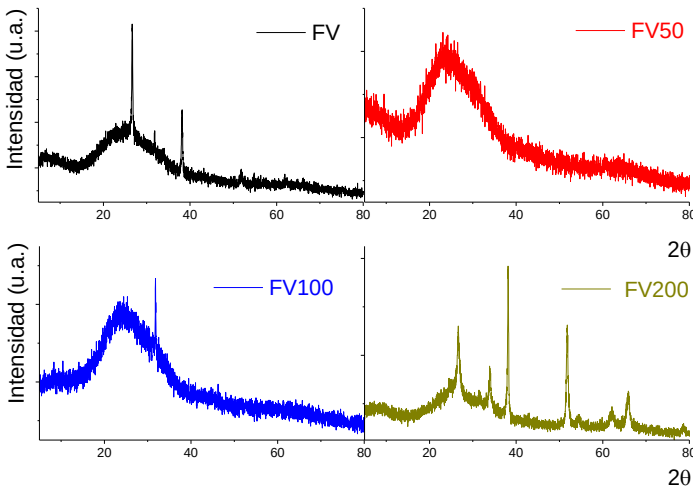


Fig. 2. Espectros de DRX de las películas FV, FV50, FV100 y FV200 depositadas por Sputtering.

El espectro DRX de FV mostro 3 picos de difracción en 26.62, 38.13 y 51.77˚ en 2Θ, asociada a la fase VO_2 (M2) corroborados con la ficha ICDD 76-0674. El espectro DRX de FV50 mostro una sola banda con valor máximo 24.68˚ en 2Θ, asociada a microcristalinidad (cristales menores a 5nm) debido a una restructuración activa de la película esto quiere decir, que durante el depositó por sputtering inicio con la formación de pequeñas partículas que coalescen entre sí por fuerzas de Van der Waals formando islas interconectadas seguido de crecimiento de aglomerados del sustrato hacia la superficie de la película [16]. Por otra parte, el espectro DRX de FV100 mostro 2 picos de difracción en 25.51 y 31.73˚ en 2Θ, asociada a la fase VO_2 (A) y corroborados con la ficha ICDD 76-0675. Finalmente, el espectro DRX de FV200 mostro 7 picos de difracción en 26.59, 65.82 y 78.45˚ en 2Θ, asociada a la fase VO_2 (A) y 33.84, 38.27, 51.92 y 62.19 ˚ en 2Θ, asociada a la fase VO_2 (M2). Con un c.a. 65% dominio de la fase VO_2 (M2) sobre la fase VO_2 (A), este incremento posiblemente se debió a que los sistemas monoclínicos: VO_2 (B), VO_2 (M1), VO_2 (M2), VO_2 (M3) tienen en promedio distancias de V-V diferentes entre el mismo sistema caso contrario el sistema tetragonal [17].

C. Espectroscopia FTIR (FTIR)

La espectroscopia FTIR es un método analítico cuantitativo de vibraciones moleculares que pueden relacionarse directamente con la simetría de las moléculas y detectar vibraciones que involucren cambios en el momento dipolar. En la Figura 3 se muestran los espectros FTIR de las películas de VO_2 obtenidas por Sputtering.

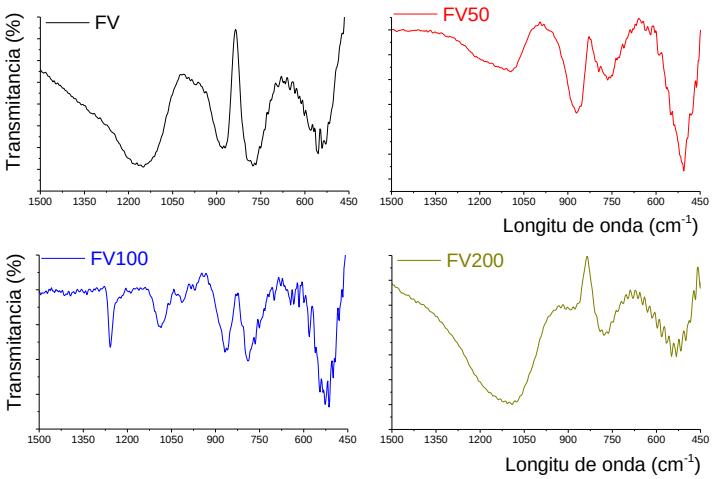


Fig. 3. Espectros FTIR de las películas FV, FV50, FV100 y FV200 depositadas por Sputtering.

Los octaedros de VO_6 son características de la fase VO_2 (A). En el espectro FTIR característicos de la fase de VO_2 (M), la banda de absorción a 530 cm^{-1} podría atribuirse a las vibraciones de flexión del tipo V−O-V y la banda ancha a 684 cm^{-1} son característicos del primer "empaquetamiento de rutilo" del octaedro VO_6 [18]. No presenta pico de absorción vibracional la fase VO_2 (R). Para el VO_2 (M), los electrones involucrados en los enlaces V−V entre los octaedros VO_6 están localizados. Sin embargo, estos electrones están deslocalizados para VO_2 (R); esta deslocalización implica un efecto pantalla para los fotones incidentes ocasionado por los próximos vecinos, de esta manera se observa una banda de absorción de vibración para el VO_2 (R), lo que implica una disminución drástica de la Transmitancia.

Por lo tanto, FTIR se puede utilizar como un método de caracterización para distinguir las dos fases del dióxido de vanadio. La estructura monoclínica VO_2 (M) demuestra intervalos V-V de 2.65 y 3.12 Å, mientras que la estructura del rutilo a alta temperatura del VO_2 (R) tiene una estructura muy simétrica, con intervalos V−V equidistantes 2.87 Å [19].

D. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman se basa en un proceso de dispersión inelástica, que detecta vibraciones que implican un cambio en la polarizabilidad del material. En la Figura 4 se muestran los espectros Raman de las películas de VO_2 obtenidas por Sputtering.

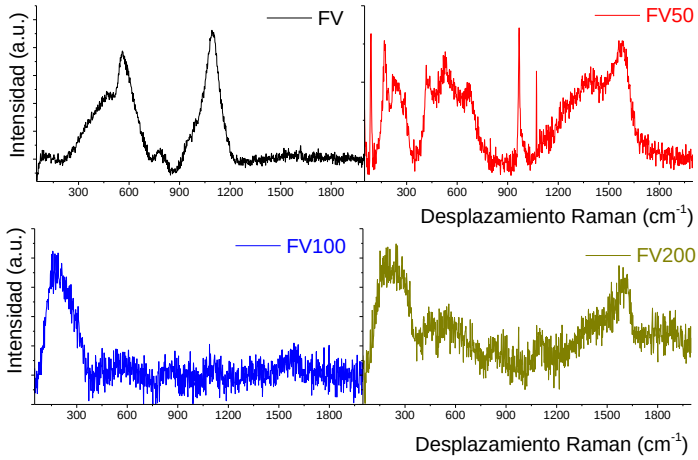


Fig. 4. Espectros Raman de las películas FV, FV50, FV100 y FV200 depositadas por Sputtering.

Los espectros Raman de las películas FV mostraron 4 picos en 485, 560, 780 y 1100 cm^{-1}. Asociados a vibraciones de enlaces V-O del tipo B_g. Para la película FV50 presento 11 picos en 80, 160 cm-1, asociadas a vibraciones V-V, 190, 300 cm^{-1} asociadas a vibraciones V-O del tipo A_g, en 430 del tipo B_g, en 520 cm^{-1} asociadas a T (MIT) y 675, 960, 1060, 1400 y 1575 cm^{-1} asociadas a vibraciones B_g. Para FV100 solo presento dos vibraciones en 190y 600 asociadas a vibraciones V-O del tipo A_g y B_g, respectivamente. Finalmente, la película FV200 presento 4 picos en 230, 550, 1100 y 1600 cm^{-1} asociadas a vibraciones V-O del tipo A_g y B_g, respectivamente [20].

El modo Raman de alta frecuencia A_g es atribuido a la vibración V-O de octaedros VO_6, donde la fase monoclínica tiene 2 tipos de longitud de enlace 1.86 y 2.06 Å. El modo de vibración B_g está asociado al enlace V-O debido a la gran diferencia entre la masa de los átomos de V y O [21].

E. Espectroscopia fotoelectronica de rayos X (XPS)

La espectroscopia XPS es una técnica cuantitativa para medir la composición elemental de la superficie de un material y determina los estados de unión de los elementos que lo componen. En la Figura 5 se muestran los espectros XPS de alta resolución de *V 2p* para las películas de VO_2 obtenidas por Sputtering.

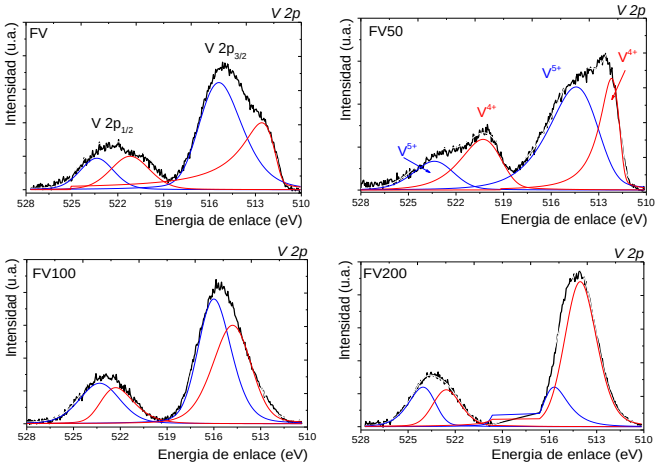


Fig. 5. Espectros XPS de alta resolución de *V 2p*, de las películas FV, FV50, FV100 y FV200 depositadas por Sputtering.

Los resultados de XPS demostraron directamente los cambios del estado de valencia de vanadio en las películas para confirmar la existencia de un gradiente de actividad de oxígeno durante el crecimiento. Los espectros muestran dos zonas principales para los orbitales *V 2p*. El primero se observa en 522 eV asociado a $V\ 2p_{1/2}$. Por otra parte, en 513 eV se observa $V\ 2p_{3/2}$ para las ambas bandas está presente las especies con estado de oxidación V^{5+} y V^{4+} respectivamente.

Los espectros XPS de alta resolución de *V 2p* y *O 1s* se analizaron con el software Spectral Data Processor (SDP) v4.1 XPS® para la sustracción de fondo de Shirley y para realizar un ajuste basado en el algoritmo de Marquardt utilizando los parámetros de rutina y pico basados en la recomendación dada por Silversmit et al., 2004 [22]. para la determinación cuantitativa de los estados de valencia de vanadio. El pico de *O 1s* se usó como referencia en una posición de pico fija de 530 eV (oxígeno en VO_x). La posición pico $V^{5+}\ 2p_{3/2}$ se restringió a (517.5 ± 0.2) eV, el pico $V^{4+}\ 2p_{3/2}$ a (516.0 ± 0.2) eV. Se utilizaron restricciones de parámetros de ajuste adicionales: 1). La división de energía entre el pico $V\ 2p_{3/2}$ y $V\ 2p_{1/2}$ se fijó en 7,33 eV. 2) el área de pico de $V\ 2p_{3/2}$ fue dos veces mayor que el pico de $V\ 2p_{1/2}$. Los espectros de alta resolución de *V 2p* y sugieren una mayor cantidad de especies V^{5+} que de V^{4+} además la relación de V^{5+}/V^{4+} tiene un máximo para FV50 relacionado a la presencia de sitios acoplados que permite el intercambio de electrones y por lo tanto una mayor movilidad en todo el bulk y la superficie, respecto al resto de las películas [23].

Por otra parte, los espectros XPS de alta resolución de *O 1s con* una energía de enlace de 530 eV son presentados en la Figura 6.

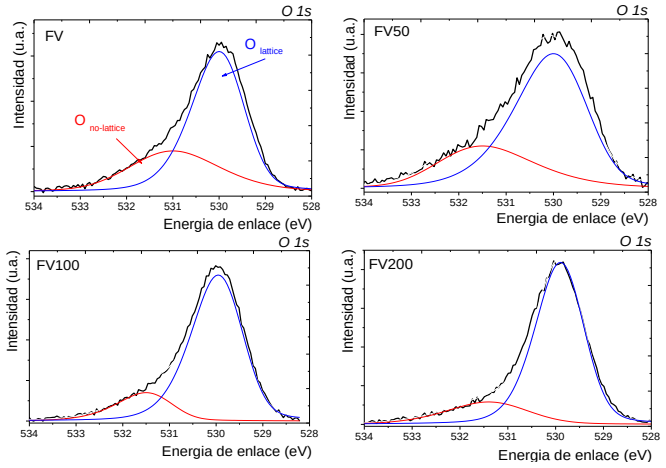


Fig. 6. Espectros XPS de alta resolución de *O 1s*, de las películas FV, FV50, FV100 y FV200 depositadas por Sputtering.

Los espectros XPS de alta resolución de *O 1s* se ajustaron a dos bandas $O_{no\text{-}lattice}$ y $O_{lattice}$ en 531 y 529 eV, respectivamente. Dichas bandas están asociadas a la cantidad de oxigeno del tipo bulk o del carácter oxido de vanadio y la otra banda está asociada a la cantidad de oxigeno superficial y carácter metálico de vanadio [24]. La relación entre $O_{lattice}/O_{no\text{-}lattice}$ se puede asociar a la movilidad entre las vacantes superficiales como función de las "moieties" (capa interna internas de la película o bulk) de las películas de VO_2. Dicha relación presentó un crecimiento como función de la temperatura, este comportamiento posiblemente se debió a que cuando el AM reaccionan en la superficie del catalizador el $O_{lattice}$ es repuesto por $O_{non\text{-}lattice}$, en consecuencia, los procesos de transferencia de electrones generan superficies más activas.

El oxígeno superficial ocasionado por la temperatura genera una reestructuración de las películas de vanadio. Dicha movilidad estuvo puesto a prueba en la fotodegradación de azul de metileno donde la generación de pares e^-/h^+ en la superficie está relacionada con una mayor cantidad de oxigeno superficial donde domina la parte metal de vanadio en contra del carácter oxido de vanadio [25]. Esto indica claramente que cuanto mayor sea la movilidad del $O_{lattice}$ del bulk hacia la superficie, mejor será la actividad fotocatalítica de AM. Además, el cambio de temperatura modifico la brecha energética y como consecuencia la transición de MIT se modificó a menor temperatura que la reportada en la literatura.

F. Microscopia electronica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite la observación visual de un área de interés. Las imágenes de SEM muestran contrastes simples entre los materiales de base orgánica y de base metálica y, por lo tanto, proporcionan instantáneamente una gran cantidad de información sobre el área que se está inspeccionando. Al mismo tiempo, la espectroscopia de rayos X dispersiva de energía (EDS), a veces llamada EDAX o EDX, se puede usar para obtener resultados elementales semicuantitativos sobre ubicaciones muy específicas dentro del área de interés.

En la Figura 7 se muestran las micrografías SEM con mapeo químico y análisis EDS de la película de FV50.

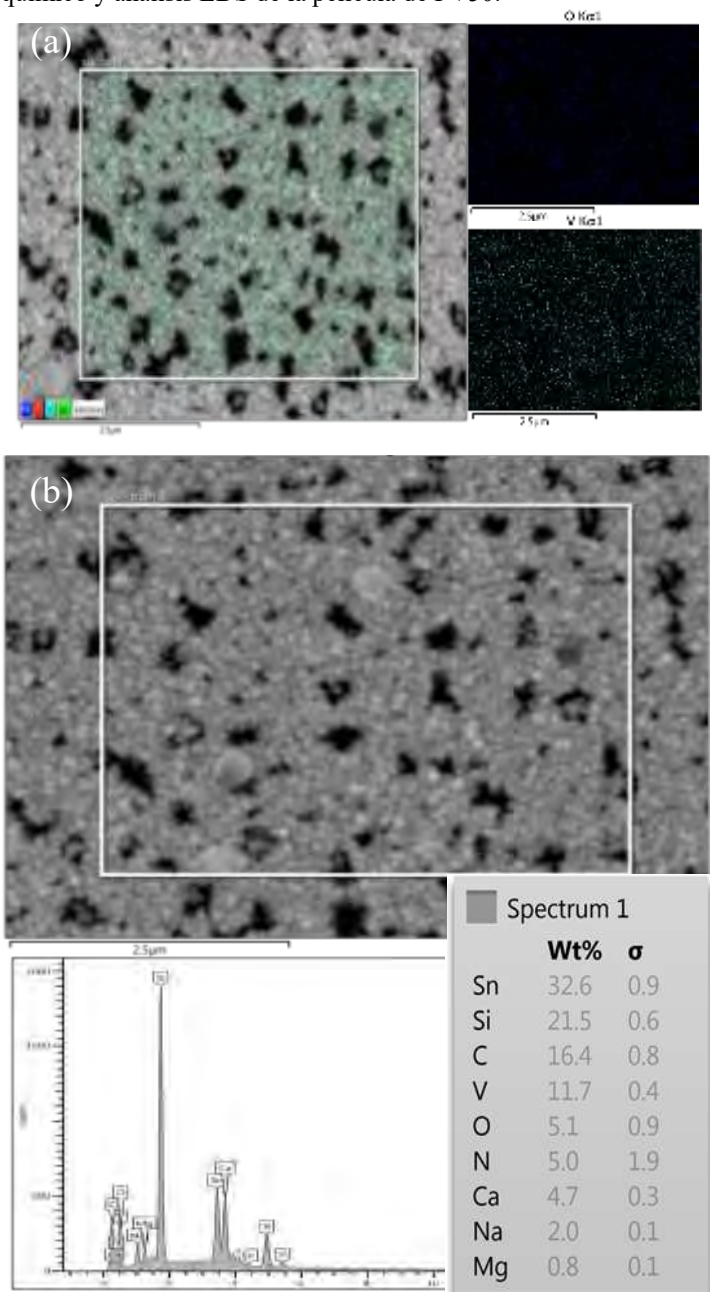


Fig. 7. **(a) Micrografías electrónicas de barrido con mapeo químico y (b) SEM-EDS para FV50 depositada por Sputtering.**

Las micrografías SEM con mapeo químico y EDS de la película FV50 muestra la distribución de oxígeno y vanadio en la superficie de la película. La distribución entre estos componentes domina la superficie de la película mostrando un comportamiento activo de crecimiento, esto quiere decir que el proceso de crecimiento de películas por este método esta relacionando con la aglomeración, coalescencia y formación de las islas de vanadio interconectadas de la base del sustrato a la superficie de la película [26].

Por otra parte, el análisis EDS muestro el porcentaje atómico presente para la película FV50, dicha composición fue 32.6, 21.5, 16.4, 11.7, 5.1, 5.0, 4.7, 2.0 y 0.8 % en peso, para los siguientes componentes Sn, Si, C, V, O, N, Ca, Na y Mg, respectivamente. Donde N, Ca, Na, Mg y Si son provenientes del vidrio, este sirve de base para el depósito del sustrato de FTO realizado por espray pirolítico, donde el elemento principal es el Sn. Finalmente, la variación entre los componentes de V y O para FV50 fue 11.7 y 5.1 % en peso, respectivamente.

IV. Conclusiones

En resumen, investigamos el efecto del cambio de temperatura en la generación de vacantes de oxígeno y la transición de fase de VO_2 empleadas en fotodegradación. Las vacantes de oxígeno se correlacionaron con la relación de $O_{lattice}/O_{non\text{-}lattice}$ indicando una mayor movilidad electrónica entre el bulk y la superficie de las películas FV50 y se correlacionó con formación del par e^-/h^+ responsable de la actividad catalítica durante la fotodegradación de azul de metileno. Además, se obtuvo la MIT de VO_2 a 50 °C, generado una brega energética mayor ocasionada por una reestructuración de la superficie de la película.

AGRADECIMIENTOS

Ma. Guadalupe Rangel Méndez por el apoyo en la síntesis de las películas de vanadio.

Reconocimientos

G. Chávez Esquivel y D. E. Cortes Córdova agradecen a la SEP por las becas otorgadas durante la realización de este proyecto de investigación NPTC con número de folio UAM-PTC-645.

Referencias

[1] O. Monfort, T. Roch, L. Satrapinskyy, M. Gregor, T. Plecenik, "Reduction of V_2O_5 thin films deposited by aqueous sol–gel method to VO_2(B) and investigation of its photocatalytic activity," in Applied Surface Science, 2014, vol. 322, pp. 21-27.

[2] L. Liang, K. Li, Ch. Xiao, S. Fan, J. Liu, W. Zhang, W. Xu, W. Tong, J. Liao, Y. Zhou, B. Ye, and Y. Xie, "Vacancy Associates-Rich Ultrathin Nanosheets for High Performance and Flexible Nonvolatile Memory Device," in Journal of the American Chemical Society, 2015, vol. 137, pp. 3102-3108.

[3] F. J. Morin, "Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature," in Physical Review Letters, 1959, vol. 3, n.1, pp. 34-36.

[4] J. Zhou, Y. Gao, Z. Zhang, H. Luo, C. Cao, Z. Chen, L. Dai, X. Liu, "VO_2 thermochromic smart window for energy savings and generation," in Cientific Reports, 2013, vol. 3, n. 3029, pp. 1-5.

[5] W. Huang, X. Yin, Ch. Huang, Q. Wang, T. Miao, and Y. Zhu, "Optical switching of a metamaterial by temperature controlling," in Applied Physics Letters, 2010, vol. 96, pp. 261908-1-261908-3.

[6] A. S.Ahmed, H. J. Kim, J. Kim, K. S. Hwang, and S. Kim, "Enhancing the Responsivity of Uncooled Infrared Detectors Using Plasmonics for High-Performance Infrared Spectroscopy," in Sensors, 2017, vol. 17, n. 4, pp. 908-917.

[7] A. Srivastava, H. Rotella, S. Saha, B. Pal, G. Kalon, S. Mathew, M. Motapothula, M. Dykas, P.Yang, E. Okunishi, D. D. Sarma, and T. Venkatesan, "Selective growth of single phase VO_2 (A, B, and M) polymorph thin films," in APL Materials, 2015, vol. 3, pp. 026101-1 - 026101-7.

[8] N. Émond, B. Torriss and M. Chaker, "Natural and induced growth of VO_2 (M) on VO_2 (B) ultrathin films," in Scientific Reports, 2018, vol. 8, n. 7153, pp.1-8.

[9] O. Monfort, T. Roch, M. Gregor, L. Satrapinskyy, T. Plecenik, A. Plecenik, G. Plesch, "Formation of Vanadium Oxide Thin Films Prepared from Aqueous Sol-Gel System" in Key Engineering Materials, 2014, vol. 605, pp. 79-82.

[10] H. Qiu, M. Yang, Y. Dong, H. Xu, B. Hong, Y. Gu, Y. Yang, Ch. Zou, Z.Luo and Ch. Gao, "The tetragonal-like to rutile structural phase transition in epitaxial VO_2/TiO_2 (001) thick films" in New Journal of Physics, 2015, vol. 17, pp. 1-8.

[11] E. Abreu, M. Liu, J. Lu, K. G West, S. Kittiwatanakul, W.Yin, S. A Wolf and R. D. Averitt, "THz spectroscopy of VO_2 epitaxial films: controlling the anisotropic properties through strain engineering" in New Journal of Physics, 2012, vol. 14, pp. 1-19.

[12] M. A Behnajady, N. Modirshahla, R. Hamzavi, "Kinetic study on photocatalytic degradation of CI Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst" in Journal of hazardous materials, 2006, vol. 133 (1-3), pp. 226-232.

[13] Y.Wang, Z. Zhang, Y. Zhu, Z. Li, R. Vajtai, L. Ci, P. M. Ajayan, "Nanostructured VO_2 Photocatalysts for Hydrogen Production" in ACS Nano, 2008, vol. 2, n.7, pp.1492-1496.

[14] J. Fernández, J. Kiwi, C. Lizama, J. Freer, J. Baeza, H. D. Mansilla, "Factorial experimental design of Orange II photocatalytic discolouration" in Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002, vol. 151 (1-3), pp. 213-219.

[15] J. J. Vora, S. K. Chauhan, K. C. Parmar, S. B. Vasava, S. Sharma, and L. S. Bhutadiya, "Kinetic Study of Application of ZnO as a Photocatalyst in Heterogeneous Medium" in E-Journal of Chemistry, 2008, vol. 6 (2), pp. 531-536.

[16] P. B. Barna, M. Adamik, "Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models" in Thin Solid Films, 1998, vol. 317, pp. 27–33.

[17] P. C. do Nascimento Salvador, J. Dal Pupo, R. D. De Lucas, R. A. de Aguiar, F. B. Arins, L. G. Guglielmo, "The VO_2 kinetics of maximal and supramaximal running exercises in sprinters and middle-distance runners" in The Journal of Strength and Conditioning Research, 2016, vol. 30(10), pp. 2857–2863.

[18] I. L. Botto, M. B. Vassallo, E. J. Baran, G. Minelli, "IR spectra of VO_2 and V_2O_3" in Materials Science Communication, 1997, vol. 50, pp. 267-270.

[19] S. Y. Li, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, "Nanothermochromics: Calculations for VO_2 Nanoparticles in Dielectric Hosts Show Much Improved Luminous Transmittance and Solar Energy Transmittance Modulation", in Journal of Applied Physics, 2010, vol. 108, No. 063525

[20] C. Marini, E. Arcangeletti, D. Di Castro, L. Baldassare, A. Perucchi, S. Lupi, L. Malavasi, L. Boeri, E. Pomjakushina, K. Conder, and P. Postorino, "Optical properties of $V_{1-x}Cr_xO_2$ compounds under high pressure", in Physical Review B, 2008, vol. 77, pp. 235111.

[21] S. N. Gupta, A. Pal, D. V. S. Muthu, P. S. Anil Kumar and A. K. Sood, "Metallic monoclinic phase in VO_2 induced by electrochemical gating: in-situ Raman study" in EPL (Europhysics Letters), 2016, vol. 115 (1), pp. 1-5.

[22] G. Silversmit, D. Depla, H. Poelman, G. B. Marin, and R. De Gryse, "Determination of the *V 2p* XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V^{5+} to V^{0+})", in Journla of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2004, vol. 135, pp. 167–175.

[23] H. F. Xu, Y. Liu, N. Wei, S. W. Jin, "From VO_2 (B) to VO_2 (A) Nanorods: Hydrothermal Synthesis, Evolution and Optical properties in V_2O_5-$H_2C_2O_4$-H_2O System", in Optik, 2014, vol. 125, pp. 6078−6081.

[24] J. C. Valmalette, J. R. Gavarri, "High Efficiency Thermochromic VO_2 (R) Resulting from the Irreversible Transformation of VO_2 (B)", Mater. Sci. Eng., B 1998, vol. 54, pp. 168−173.

[25] S. Liang, Q. Shi, H. Zhu, B. Peng, and W. Huang, "One-Step Hydrothermal Synthesis of W-Doped VO_2 (M) Nanorods with a Tunable Phase-Transition Temperature for Infrared Smart Windows", ACS Omega 2016, vol. 1, pp. 1139−1148.

[26] Acosta, D., Chavez-Esquivel, G., Magaña, C., Hernández, F., Pérez-Pacheco, A. and Huerta, L, "Physical properties and phase transition observed in vanadium oxide thin films deposited by RF magnetron sputtering" in Materials Research Express, vol. 6, n. 5, pp. 1-12.

Modelado cinético de la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno a partir de experimentos dinámicos

E. Moreno Barrueta, C. Alvarado Camacho, A. A. Morales Pérez, C. O. Castillo Araiza
Laboratorio de Ingeniería de Reactores Catalíticos aplicada a Sistemas Químicos y Biológicos
Universidad Autónoma Metropolitana
Ciudad de México, México
coca@xanum.uam.mx

***Resumen*— Los procesos convencionales en la producción de etileno presentan desventajas como son las altas temperaturas de reacción (T_{rxn}>900˚C), gran emisión CO_2 y formación de coque en el catalizador. Ante estos problemas, la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno aparece como una atractiva opción, debido a la exotermicidad de la hay una disminución de los requerimientos energéticos (T_{rxn}<500°C) y la elección de un catalizador altamente activo y selectivo solucionara la formación de CO_2 y desactivación del catalizador. En el presente trabajo se evalúo el comportamiento del catalizador de Ni-Sn-O y se propuso un modelo cinético a partir de experimentos dinámicos variando la temperatura de reacción (400-480 °C), fracción molar de oxígeno (3-6 % O_2), y fracción molar de etileno. (4.5-9 % C_2H_6)**

Keywords—Deshidrogenación oxidativa; Etano; Etileno; Experimentos dinámicos.

I. Introducción

El etileno es uno de los compuestos químicos más importantes en la industria química y petroquímica, es usado en la elaboración de productos de alto valor agregado principalmente polímeros y plásticos, tan solo en el 2015 la producción mundial fue de 150 millones de toneladas [1][2]. Actualmente el etileno se produce principalmente por craqueo térmico de hidrocarburos, las desventajas de este proceso es la alta demanda energética ($T_{reacción}$ > 800 °C) y la elevada producción de subproductos de reacción donde se encuentra el coque y CO_2 [3],[4]. La Deshidrogenación Oxidativa de Etano a Etileno (DHO-Et) parece ser una alternativa atractiva comparada con el craqueo térmico de hidrocarburos, ya que la reacción de DHO-Et se favorece termodinámicamente a bajas temperaturas (T_r < 500 °C) [5], la elección de un catalizador altamente activo selectivo, permitiría disminuir la formación de Cox, además que a las condiciones de reacción bajo una atmosfera de oxígeno no se tiene la presencia de coque.

Aunque ya se han reportados varios sistemas de catalizadores para la DHO-Et [6], [7], [8], [9], [10] el material de NiSnO parece ser uno de los materiales más prometedores puesto que presenta altas conversiones y selectividades a bajas temperaturas de activación (350-500 ºC). No obstante, a la fecha no se tienen trabajos sobre el comportamiento cinético de este material. El objetivo de este trabajo es evaluar el comportamiento cinético del catalizador bajo condiciones de operación estacionarias y dinámicas en un reactor de lecho empacado que se opera bajo un régimen de control cinético. En este trabajo también se desarrolla un modelo cinético que describa el comportamiento de la DHO-Et sobre el catalizador de NiSnO.

Este proyecto es patrocinado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

II. Procedimiento Experimental

A. Síntesis y evaluación del catalizador

Se sintetizó el catalizador de NiSnO mediante el método de evaporación [10], partiendo de una solución etanólica de 0.1237 M de nitrato de níquel hexahidratado $Ni(NO_3)_2$ $6H_2O$ (Meyer, 99.5%) como soluto y alcohol etílico (Meyer, 99.5 %) como solvente; se usó también ácido oxálico (Meyer, 99.5 %) como aditivo en una relación molar de Ni/Aditivo= 0.65 y oxalato de estaño (II), SnC_2O_4 (Sigma–Aldrich, 98%) como sal precursora del Sn, en una relación de Ni/Sn=20. La solución etanólica se evaporó a 60°C con agitación continua. El sólido obtenido fue secado durante toda la noche a 120 °C y posteriormente calcinado durante 120 minutos con flujo de aire estático a 500°C.

B. Experimentos cinéticos.

La reacción de DHO-Et fue evaluada en un reactor tubular de lecho fijo, fabricado de acero inoxidable 316-L, con longitud de 305 mm y diámetro interno de 9 mm que opera en modo isotérmico. Para evaluar el comportamiento en estado dinámico del catalizador se realizaron barridos de temperatura (400-480 ˚C), concentración de O_2 (3-6 %), concentración de C_2H_6 (4.5-9 %) y GHSV (9421.4-23940 min^{-1}) operando a presión atmosférica y utilizando una masa de catalizador de 0.5 gr; como variables de respuesta se tiene selectividad a etileno y conversión a etano.

Los efluentes del reactor se analizaron mediante cromatografía de gases y a la salida del reactor también se monitoreo en tiempo real el CO_2 y O_2 mediante sensores de gas conectados en serie.

C. Modelo cinético

Con base en observaciones experimentales mediante cromatografía de gases, se propone un esquema de reacción global (Ecuación 1-3). El etano se oxida parcialmente y produce etileno y agua (r_1), el etano también puede reaccionar con oxigeno y formar dióxido de carbono y agua (r_2), así mismo el etileno también se oxida totalmente (r_3).

$$R_1: 2C_2H_6 + O_2 \rightarrow 2C_2H_6 + 2H_2O \quad (1)$$
$$R_2: 2C_2H_6 + 7O_2 \rightarrow 4CO_2 + 6H_2O \quad (2)$$
$$R_3: C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O \quad (3)$$

Con base en la propuesta del esquema de reacción global, se plantea un mecanismo de reacción que describe las reacciones superficiales en el catalizador de NiSnO. Siguiendo el formalismo de LHHW, se considera:

a. Existe un solo tipo de sitio activo (S) sobre la superficie del catalizador
b. existe adsorción competitiva por los sitios activos tanto de los reactivos (etano y oxigeno) como de los productos (etileno, dióxido de carbono y agua).
c. La adsorción del oxigeno sobre la superficie del catalizador se considera como asociativa
d. Todos los pasos de reacción superficiales se llevan a cabo sobre un numero finito de sitios activos
e. La formación de agua a partir de especies adsorbidas OH.
f. El modelo se basa en el enfoque del pseudo equilibrio, es decir, se considera que un paso es el que determina la velocidad de reacción mientras que los otros ocurren demasiado rápido que se consideran en cuasi-equilibrio.

En la Tabla 1 se muestran los pasos de reacción elemental propuestos para la DHO-Et, las reacciones I y II pertenecen a la adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador, los pasos III-V representan las reacciones superficiales y VI-IX la desorción de productos. Las últimas columnas de la Tabla 1, también muestran los números de Horiuti que describen el número de veces que los pasos de adsorción, reacción y desorción deben llevarse a cabo para completar un ciclo catalítico.

Tabla 1. Mecanismo de reacción y ciclos catalíticos para la DHO-Et en el catalizador de NiSnO

Paso de reacción elemental		σ_{r1}	σ_{r2}	σ_{r3}
I.	$O_2 + S \leftrightarrows SO_2$	1	7	3
II.	$3C_2H_6 + S \leftrightarrows SC_2H_6$	2	2	0
III.	$SC_2H_6 + SO_2 \leftrightarrows SC_2H_4 + S(OH)_2$	2	0	0
IV.	$SC_2H_6 + 5SO_2 \rightarrow 2SCO_2 + 3S(OH)_2 + S$	0	2	0
V.	$SC_2H_4 + 4SO_2 \rightarrow 2SCO_2 + 2S(OH)_2$	0	0	1
VI.	$SC_2H_4 \leftrightarrows C_2H_4 + S$	2	0	1
VII.	$SCO_2 \leftrightarrows CO_2 + S$	0	4	2
VIII.	$S(OH)_2 \leftrightarrows H_2O + SO$	2	6	2
IX.	$SO + SO \leftrightarrows SO_2 + S$	1	3	1

El modelo cinético que describe las velocidades de reacción para cada paso elementa son:

$$r_I = k_1 N_S P_{O2} \theta_S - k_{-1} N_S \theta_{O2} \quad (4)$$
$$r_{II} = k_2 N_S P_{C2H6} \theta_S - k_{-2} N_S \theta_{C2H6} \quad (5)$$
$$r_{III} = k_3 N_S \theta_{C2H6} \theta_{O2} \quad (6)$$
$$r_{IV} = k_4 N_S \theta_{C2H6} \theta_{O2} \quad (7)$$
$$r_V = k_5 N_S \theta_{C2H4} \theta_{O2} \quad (8)$$
$$r_{VI} = k_6 N_S \theta_{C2H4} - k_{-6} N_S \theta_S P_{C2H6} \quad (9)$$
$$r_{VII} = k_7 N_S \theta_{CO2} - k_{-7} N_S \theta_S P_{CO2} \quad (10)$$
$$r_{VIII} = k_8 N_S \theta_{OH} - k_{-8} N_S \theta_O P_{H2O} \quad (11)$$
$$r_{VI} = k_9 N_S \theta_O^2 - k_{-9} N_S \theta_{O2} \theta_S \quad (12)$$

Donde k_1 y k_{-1} son constantes cinéticas, N_S la concentración de sitios totales, θ_n la fracción de sitios activos ocupada por la especie n y P_n la presión parcial de la especie n.

Además existe conservación de la fracción que ocupan las diferentes especies en la superficie catalítica, por lo tanto:

$$\theta_S + \theta_{C2H6} + \theta_{C2H4} + \theta_{O2} + \theta_{CO2} + \theta_{OH} + \theta_O = 1 \quad (13)$$

La fracción de sitios que ocupa cada componente se expresa como:

$$\theta_n = K_n P_n \theta_S \quad \text{con n= } C_2H_6, C_2H_4, O_2 \text{ y } CO_2 \quad (14)$$
$$\theta_O = (K_O K_{O2} P_{O2})^{1/2} \theta_S \quad (15)$$
$$\theta_{OH} = K_{OH} (K_O K_{O2} P_{O2})^{1/2} P_{H2O} \theta_S \quad (16)$$

Las velocidades de reacción para el esquema global se expresa como:

$$R_i = r_j \quad \text{con i = 1,2 y 3; j = III, IV y V} \quad (17)$$

D. Modelo del reactor en estado estacionario y dinámico

El modelo que describe el comportamiento del reactor en estado estacionario, supone un patrón de flujo tipo pistón y desprecia los gradientes radiales de temperatura y concentración.

$$\frac{dF_n}{dW_{cat}} = \sum_{u=1}^{N} \nu_n r_j \quad (18)$$

$$F_n = F_{no} \quad \text{para} \quad W_{cat} = 0 \quad (19)$$

Donde (19) expresa la condición inicial, F_n es el flujo molar a la salida del reactor del componente n, W_{cat} el peso del catalizador, ν_n el coeficiente estequiométrico de n.

Por otra parte, el modelo del catalizador en estado dinámico en el reactor tubular de lecho empacado, toma en cuenta el término acumulativo y los efectos de convección y dispersión axial. Matemáticamente se expresa como:

$$\frac{\partial F_n}{\partial \tau} = -\frac{\partial F_n}{\partial \xi} + \varphi \frac{\partial^2 F_n}{\partial \xi^2} + W_{cat} \sum_{j=1}^{NR} \nu_n r_j \quad (20)$$

Con condiciones limite:

$$\xi = 0, \quad F_n = F_{n0} \tag{21}$$

$$\xi = 1, \quad \frac{\partial F_n}{\partial \xi} = 0 \tag{22}$$

Donde τ es tiempo adimensional, ξ longitud adimensional y φ el tiempo característico de dispersión.

E. Métodos de solución y estimación de parámetros.

El modelo dinámico consiste en un sistema de ecuaciones diferenciales parciales (EDP), para resolverlo el término espacial (z) del conjunto de ecuaciones descritas por la ecuación (20), fue discretizado usando el método de colocación ortogonal con el objetivo de obtener ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO´s).

$$\frac{\partial F_{n,m}}{\partial \tau} = -\sum_{m=1}^{N+2} A(k,m)F_{n,m} + \varphi \sum_{m=1}^{N+2} B(k,m)F_{n,m} + W_{cat}\sum_{j=1}^{NR} \nu_n r_{j,m,k} \tag{23}$$

Para las condiciones limite:

$$\sum_{m=1}^{N+2} A(N+2,m)F_{n,m} = 0 \tag{24}$$

La solución de EDO´s fue llevada a cabo mediante la subrutina DVODE [11], que resuelve problemas de EDO´s con valor inicial, con el propósito de obtener expresiones algebraicas para los flujos molares a la salida del reactor y la cual fue acoplada al código de estimación de parámetros.

La estimación de parámetros se realizó usando una combinación de los algoritmos de Rosenbrock y Levenverg-Maquard para minimizar una función objetivo RSS (β). El método de Rosenbrock [12], es usado para encontrar los mínimos de una función de varias variables así como las posibles regiones donde se encuentran los posibles óptimos de la función, el método de Levenverg-Maquard [13], es usado mediante la paquetería ODRPACK [14] que utiliza las subrutinas DODR y DODRC con el fin de encontrar el valor óptimo

$$RSS(\beta) = \sum_{n=1}^{n_{resp}} W_n \sum_{K=1}^{n_{exp}} (F_{k,n} - \hat{F}_{k,n})^2 \xrightarrow{\beta_1,\beta_2,\ldots,\beta_n} \min \tag{25}$$

Donde β es el vector de parámetros optimo, n_{resp} numero de respuestas, n_{exp} numero de experimentos, $F_{k,\,n}$ flujo molar observado $_{k,\,n}$ flujo molar calculado por el modelo y W_n el factor peso asignado a la respuesta n.

Los flujos molares de cada compuesto n, fueron calculados resolviendo el sistema de EDO´s descritas por las ecuaciones (18) y (19).

III. Resultados y discusión

A. Experimentos cinéticos

La Figura 1, muestra los perfiles de conversión de etano y oxigeno y selectividad de etileno y CO_2 como función del tiempo, cuando se vario dinámicamente la temperatura del reactor.

Las secciones sombreadas en color (amarillo, naranja y verde) corresponden al tiempo de duración de la reacción, es decir, solo durante este lapso de tiempo se alimento al reactor etano, oxigeno y nitrógeno y mientras no había reacción se suspendió la alimentación de etano. Como se puede apreciar la variación tanto de las conversiones de etano y oxigeno, como de las selectividades de etileno y CO_2 permanecen casi constantes en el tiempo (zonas amarillas) que concuerda con lo reportado en la literatura [15]. Al tiempo cercano a los 600 min (zona naranja) se aprecia un decaimiento de la actividad del catalizador el cual puede ser por un posible tipo de desactivación del catalizador, probablemente debido a que alguna de las especies se quedo adsorbida en la superficie del catalizador

.

Esto puede ser corroborado en la regeneración del catalizador (zona verde), antes de llevar a cabo la reacción, se le dio un tratamiento al material que consistió en alimentar nitrógeno y oxigeno para limpiar y quemar posibles especies adsorbidas en la superficie del catalizador, al realizar de nuevo la reacción a 480 °C se puede notar la recuperación de la actividad del catalizador.

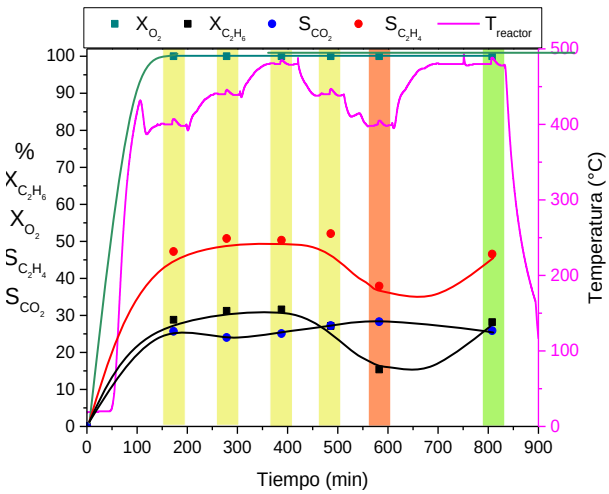


Figura 1. Barrido de Temperatura de 400 a 480°C, W/F = 4.3 kg_{cat} $smol^{-1}$, % ($C_2/O_2/N_2$)= (9/3/88) a P = 1 atm.

La Figura 2, presenta el perfil de conversión y selectividades de etano, oxigeno, etileno y CO_2 respectivamente como función del tiempo, ante la variación dinámica del porcentaje molar de O_2 en la entrada del reactor. El experimento consistió en llevar a cabo la reacción de DHO-Et, primero con una fracción molar de 3% de O_2, la siguiente reacción aumentando a 6% de O_2, después disminuyendo a 3 % de O_2 y finalmente en ausencia de O_2, estos resultados se observan en las secciones sombreadas en azul, cercanas a los tiempo de 150, 250, 370 y 500 min, respectivamente. la siguiente reacción se realizo con un fracción molar del 6 % de O_2 que fue llevada a cabo al tiempo cercano a los 250 min. A simple vista se observa un incremento en la actividad del catalizador al aumentar la concentración de O_2, sin embargo no hay un cambio significativo en la selectividad hacia etileno y hacia CO_2.

En la última sección azul de la Figura. 2., se llevo a cabo la reacción en ausencia de oxigeno, se observa una disminución de la conversión de etano hasta el 5% y la selectividad a etileno hasta el 16%, lo que significa que aunque no se alimento oxigeno al reactor, hubo presencia de reacción, posiblemente debido a que las partículas de etano reaccionaron con las partículas de O_2 que quedaron adsorbidas de en la superficie del catalizador, este comportamiento concuerda con la literatura [16], donde ponen a prueba el catalizador en ausencia de oxigeno, obteniendo conversiones de etano y selectividades de CO_2 por debajo del 5 % y selectividades a etileno altas.

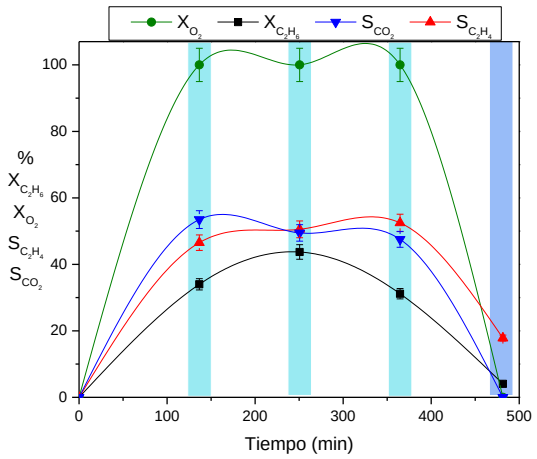


Figura. 2. Barrido del porcentaje molar de O_2 a la entrada del reactor, a 480°C, W/F = 11 kg_{cat} $smol^{-1}$ y P = 1 atm.

B. Modelo cinético

Se estimaron 18 parámetros cinéticos utilizando una base de datos de 104 experimentos (Tabla 2). El ajuste entre el modelo cinético y los datos experimentales fue llevado a cabo midiendo la discrepancia entre los flujos molares calculados por el modelo y observados a la salida del reactor, para cada una de las especies consideradas en el mecanismo de reacción propuesto, la comparación de estos flujos puede observarse en el diagrama de paridad (Figura. 3), donde se puede observar que la mayoría de los datos están dentro del ±10% de error.

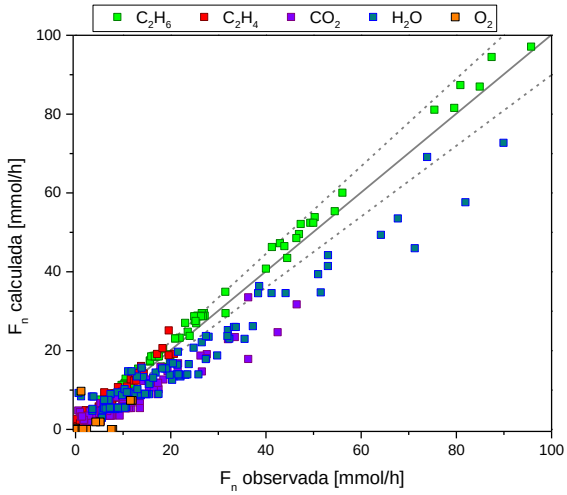


Figura 3. Diagrama de paridad de la DHO-Et.

La significancia estadística de cada parámetro cinético es evaluada mediante T-value (este valor debe ser diferente de cero), ver Tabla 2. Los parámetros también cumplen con los criterios de Boudart, por lo que se puede decir que tanto entropías y entalpias de adsorción tienen sentido físico. Por otra parte en las energías de activación $Ea_2 > Ea_1$, lo cual físicamente tiene sentido ya que la oxidación total (reacción 2) requiere mayor energía que la oxidación parcial (reacción 1).

Tabla 2. Parámetros cinéticos para el modelo de DHO-Et en el catalizador de NiSnO

Parámetro	Valor estimado	T-Value	Intervalo de confianza
ΔS_{O2} [J/mol K]	71.44403	10.05	± 13.96871
ΔS_{C2H6} [J/mol K]	132.7873	27.12	± 9.6203
ΔS_{C2H4} [J/mol K]	121.6839	15.6	± 15.3203
ΔS_{OH} [J/mol K]	85.05826	5.271	± 31.70662
ΔS_{CO2} [J/mol K]	74.79825	3.984	± 36.88541
ΔS_{O} [J/mol K]	51.61098	7.504	± 13.51345
A_1 [mmol/G H]	12.34858	21.38	± 1.13499
A_2 [mmol/G H]	10.27055	17.42	± 1.158569
A_3 [mmol/G H]	11.87041	12.04	± 1.937071
Ea_1 [kJ/mol]	61.94955	12.1	± 10.05655
Ea_2 [kJ/mol]	132.3672	16.85	± 15.4378
Ea_3 [kJ/mol]	94.94153	7.997	± 23.32513
ΔH_{O2} [J/mol K]	58.75552	72.32	± 1.59613
ΔH_{C2H6} [J/mol K]	52.01803	19.41	± 5.26642
ΔH_{C2H4} [J/mol K]	123.3954	8.828	± 27.46285
ΔH_{OH} [J/mol K]	78.83475	20.5	± 7.55381
ΔH_{CO2} [J/mol K]	42	2.626	± 31.42327
ΔH_{O} [J/mol K]	62.63163	9.68	± 12.71194

Los parámetros estimados fueron utilizados en el programa para simular el estado dinámico del catalizador, el cual fue ajustado hasta obtener el mismo estado estacionario. La Figura 4 muestra el diagrama de paridad de los datos calculado por el modelo en estado estacionario (MEE) y los datos calculado por el modelo en estado dinámico (MED), como se puede apreciar la mayoría de los datos están dentro del ±10% de error, lo que indica que el ajuste puede predecir el comportamiento del catalizador en el reactor en el estado dinámico satisfactoriamente.

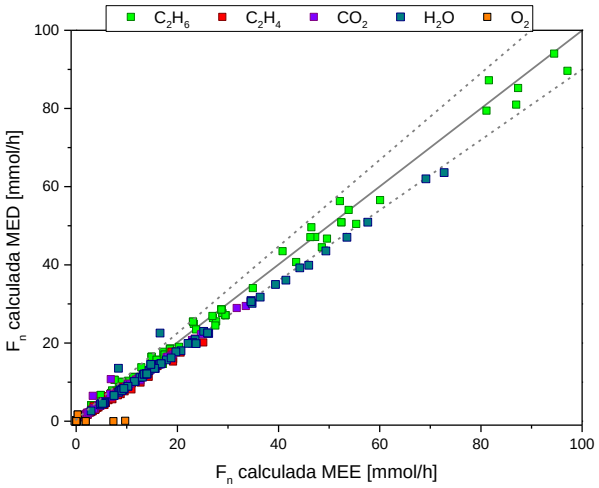


Figura 4. Diagrama de paridad del ajuste entre el modelo en estado estacionario (MEE) y el modelo en estado dinámico (MED) de la DHO-Et., con $\varphi = 0.1$, $\tau = 1.91$.

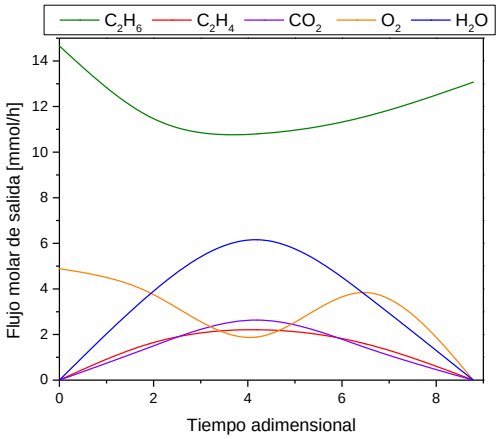


Figura 5. Simulación de los flujos molares a la salida del reactor en el tiempo adimensional, al variar el % de O_2 en la entrada del reactor.

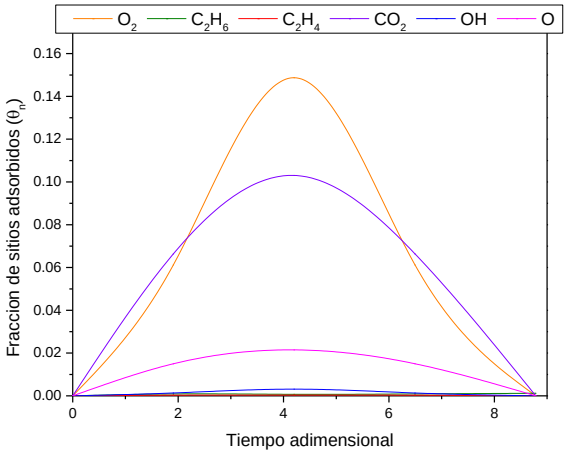


Figura 6. Simulación de la fracción de sitios adsorbidos del componente n en el tiempo adimensional, al variar el % de O_2 en la entrada del reactor.

La figura 5, representan la variación de los flujos molares de cada componente a la salida del reactor como función del tiempo, esta grafica simula el experimento mostrado en la Figura 2, se observa que el compuesto que mayor se produce es agua y que a mayores concentraciones de oxigeno se favorece la producción de dióxido de carbono, etileno y agua., lo que significa que a mayor concentración de O_2 se favorecen las oxidaciones totales.

La Figura 6, muestra la grafica de la variación de los sitios adsorbidos por cada especie n como función del tiempo, la simulación también fue llevada a cabo para el experimento de la Figura 2, se observa que las especies que más se adsorben en la superficie del catalizador son CO_2 y O_2, lo que puede traducirse en una posible desactivación del catalizador por parte del CO_2 es de las especies que mayor se adsorbe en la superficie del material.

IV. Conclusiones

La DHO-Et es una atractiva opción para reemplazar los procesos convencionales actuales, ya que las temperaturas de reacción son menores a 500 °C. De acuerdo a los resultados experimentales, aunque se tienen conversiones de etano del 30%, la reacción de DHO-Et es más selectiva hacia etileno que hacia CO_2, lo que en términos ambientales hace llamativo al proceso. Por otra parte, la propuesta del modelo en estado estacionario exhibe una buena capacidad de reproducir la información experimental. El modelo en estado dinámico es capaz de describir el comportamiento del catalizador en el reactor satisfactoriamente con un error del ±10%.

V. Referencias

[1] I. Markit, «Ethylene. Chemical Economics Handbook, IHS Markit, Mayo 2017. Disponible en: https://ihsmarkit.com/products/ethylene-chemical-economics-handbook.html. Fecha de consulta: 5 junio 2019].

[2] R. a. Markets, "The Ethylene Technology Report 2016", Febrero 2016, Disponible en:https://www.researchandmarkets.com/research/2xl4dr/the_ethylene. Fecha de consulta: 27 de junio de 2019.

[3] Zimmermann, Heinz; walzl, Roland. Ethylene. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000.

[4] S.S. Haghighi, M.R.Rahimpour, S.Raeissi and O.Dehghani, "Investigation of ethylene production in naphtha thermal cracking plant in presence of steam and carbon dioxide", Chemical Engineering Journal, vol. 228, p. 1158-1167, 2013.

[5] J. M. L. Nieto, B. Solsona, R. K. Grasselli and P. Concepción, "Promoted NiO catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane", Topics in Catalysis, vol. 57, no 14-16, pp. 1248-1255, 2014.

[6] H.X. Dai, C.F. Ng and C.T. Au, "The catalytic performance and characterization of a durable perovskite-type chloro-oxide SrFeO 3–δ Cl σ catalyst selective for the oxidative dehydrogenation of ethane", Catalysis letters, vol. 57, no 3, pp. 115-120, 1999.

[7] M.V.M. Huerta, X. Gao, H. Tian, I. E. Wachs, J.L.G. Fierro and M.A. Banares, "Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over alumina-supported vanadium oxide catalysts: Relationship between molecular structures and chemical reactivity", Catalysis Today, vol. 118, no 3-4, pp. 279-287, 2006.

[8] P. Botella, E.G. González, A. Dejoz, J.M.L. Nieto, M.I. Vázquez and J.G. Calbet, "Selective oxidative dehydrogenation of ethane on MoVTeNbO mixed metal oxide catalysts", Journal of Catalysis, vol. 225, no 2, pp. 428-438, 2004.

[9] X. Zhang, J. Liu, Y. Jing and Y. Xie, “Support effects on the catalytic behavior of NiO/Al2O3 for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene”, Applied Catalysis A: General, vol. 240, no. 1-2, pp. 143-150, 2003.

[10] B. Solsona, P. Concepción, B. Demicol, S. Hernández, J. J. Delgado, J. J. Calvino and J.M.L. Nieto, “Selective oxidative dehydrogenation of ethane over SnO2-promoted NiO catalysts”. Journal of catalysis, vol. 295, pp. 104-114, 2012.

[11] P. N. Brown, G. D. Byrne & A. C. Hindmarsh, "VODE: A Variable Coefficient ODE Solver," SIAM journal on scientific and statistical computing, vol. 10, no. 5, pp. 1038-1051, 1989.

[12] H.H. Rosenbrock. “An automati method for finding the greatest or least value of a function”. The computer Journal, vol. 3, no. 3, pp.175-184, 1960.

[13] D. W. Marquardt, “An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters”. Journal of the society for Industrial and Applied Mathematics, vol. 11, no 2, p. 431-441, 1963.

[14] P.T. Boggs and J. E. Rogers, “Orthogonal Distance Regression ”, Contemporary Mathematics, vol. 112, pp. 183-194, 1990.

[15] H. Zhu, Rosenfeld, D. C. Rosenfeld, M. Harb, D. H. Anjum, M. N. Hedhili, S. Ould-Chikh and J-M. Basset, “Ni–M–O (M= Sn, Ti, W) catalysts prepared by a dry mixing method for oxidative dehydrogenation of ethane”, ACS Catalysis, vol. 6, no 5, pp. 2852-2866, 2016

[16] D. Delgado, B. Solsona, A. Ykrelef, A. Rodríguez-Gómez, A. Caballero, E. Rodríguez-Aguado, E. Rodríguez-Castellón, J. M. L. Nieto, “Redox and catalytic properties of promoted NiO catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane”, Journal of Physical Chemistry C, vol. 121, no 45, p. 25132-25142, 2017.

Biodegradación de atrazina por Aspergillus niger utilizando residuos de nopal como cosustrato

Brenda E Herrera Gallardo, Sandra M Zárate Salinas, Héctor H León Santiesteban
Departamento de Energía
Universidad Autónoma Metropolitana
México
brendaelenahg@gmail.com

Raymundo Guzmán Gil, Héctor Puebla Núñez, Margarita M González Brambila
Departamento de Energía
Universidad Autónoma Metropolitana
México
margarita.gonzlezbrambila@gmail.com

***Resumen*— La atrazina es un herbicida que se aplica en tierras de cultivo y en áreas donde se requiere controlar la maleza, es uno de los más empleados a nivel mundial. Este agroquímico puede provocar diversos daños a la salud y al medio ambiente. En este trabajo se realizó la biodegradación de atrazina en un suelo con características similares a los de la industria agrícola, utilizando un hongo filamentoso llamado *Aspergillus niger*, en presencia de residuos de nopal como cosustrato para favorecer su crecimiento. El proceso se llevó a cabo a diferentes condiciones de temperatura, cantidad de cosustrato y humedad, modificando cada una de ellas en dos niveles, uno alto y uno bajo (Temperatura de 28°C y 40°C, Concentración de residuos de 5% y 10% y humedad de 70% y 80%). Estas pruebas se realizaron con el objetivo de determinar las condiciones a las que la mineralización de la atrazina es mayor. Posteriormente, se realizó el análisis estadístico de los efectos de cada parámetro en la cantidad de pesticida biodegradado. Los resultados mostraron un aumento de la cantidad de atrazina biodegradada con el aumento de la concentración de cosustrato, en el nivel alto de humedad. Además, se observó que el efecto de la temperatura no es determinante para el proceso en el intervalo de trabajo. El análisis estadístico mostró que se puede afirmar con un 99% de certeza que a las condiciones del estudio se logra entre 70% y 75% de degradación del herbicida.**

Palabras Clave: biodegradación, atrazina, Aspergillus niger, herbicida.

I. INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental provocada por procesos industriales es uno de los mayores problemas del mundo actual, ya que la mayoría de los compuestos liberados son xenobióticos. Los productos agroquímicos, entre ellos los plaguicidas, juegan un papel importante en la agricultura moderna, ya que aseguran una mayor producción. Sin embargo, su uso indiscriminado representa un serio peligro para el medio ambiente y la salud humana ya que éstos se encuentran entre los contaminantes cuya toxicidad ha sido comprobada [1].

La atrazina es uno de los herbicidas mayormente utilizados en la industria agrícola, pertenece al grupo de los herbicidas triazínicos organoclorados. Es un polvo blanco e inodoro cuya fórmula química es C_8 H_{14} Cl N_5 Su nombre químico es 6-cloro-N-etil-N'-(1-metiletil)-1,3,5 triazina- 2,4-diamina, y su número CAS es: 1912-24-9 [3]. Se sabe que el tiempo de vida media de este herbicida es de entre 5,824 y 10^5 días [2].

La atrazina se aplica normalmente en cultivos de maíz, caña de azúcar, sorgo, etc., para evitar el crecimiento de malas hierbas, así como limitar la formación de nuevos ejemplares. Este plaguicida actúa inhibiendo el proceso de la fotosíntesis en las diferentes plantas de hoja ancha.

La presencia de plaguicidas en el ambiente ha conducido a tomar acciones para reducir su uso y sus efectos adversos. Tal es el caso de la atrazina. Este herbicida se introdujo, a nivel mundial en la década de los 50 del siglo pasado, y desde entonces, ha sido utilizado frecuentemente, sólo o en combinación con otros herbicidas, en cantidades que van desde las 70,000 a las 90,000 toneladas anuales [3]. En México, el uso de atrazina comenzó en 1975 [SAGARPA]. En 1995, su consumo fue de 2,102 toneladas, es decir, el 12.8% del total de este tipo de productos utilizados en este país. La importación de agroquímicos que contienen atrazina como ingrediente activo ha aumentado, de 189.35 toneladas en 2003 a 287.8 toneladas en 2012, provenientes principalmente de países como E.U.A., China, India, Israel e Italia [4].

Existe poca información acerca de los efectos de la atrazina en la salud del ser humano y otros seres vivos. Algunos estudios han sugerido que la exposición directa en animales tales como: cerdos, ratas y anfibios, provoca daños a nivel del sistema nervioso central, sistema endócrino e inmune, y causa alteraciones genéticas como el hermafroditismo en el caso específico de las ranas [5]. Es por estas razones que, a partir de la década de los 90's del siglo pasado, algunos países, principalmente europeos han prohibido su uso comercial. Sin embargo, estudios recientes han demostrado que la presencia de atrazina y sus derivados (metabolitos) ha persistido en suelos agrícolas hasta diez años después de su prohibición [6]. En este contexto, México, además de otros países de América latina y El Caribe, han permitido el uso industrial de atrazina sin restricción alguna, por lo menos hasta 2013 [2].

Debido al peligro potencial que existe con la exposición del ser humano a la atrazina y dado que el principal contacto se da a través del agua para consumo humano, la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia para la Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA), los países miembros de la Unión Europea, además de otros países, han establecido límites máximos permisibles para este herbicida en los cuerpos de agua utilizados en la actividad agrícola. La OMS, estableció en 2008, que el límite máximo de atrazina en agua para consumo humano debe ser de 2 µg/L y de 100 µg/L de sus metabolitos. La US EPA estableció 3 µg/L como límite máximo permisible.

La migración de la atrazina en el agua y el suelo es un proceso complejo. Diversos autores han encontrado que los principales procesos que controlan el destino final de este herbicida son, entre otros, su sorción en los diferentes componentes del suelo, su degradación, tanto química como biológica y fotolítica, así como el movimiento del agua superficial y subterránea [4].

En los últimos 20 años, la Biotecnología ha realizado importantes avances en diferentes campos de aplicación, uno de ellos, es el uso de métodos biológicos para la degradación de contaminantes [1]. A pesar de que la atrazina puede transformarse a través de procesos químicos a sus derivados hidroxilados, la mineralización es un proceso que sólo llevan a cabo los microorganismos presentes en el suelo. Además, el tiempo de vida media de los productos de la transformación química pueden exceder el tiempo de vida media del compuesto original [7].

La mineralización de la atrazina a través de la degradación biológica ocurre debido a la actividad metabólica de los microorganismos. Durante este proceso, la utilizan como fuente de energía. Sin embargo, la presencia de otras fuentes de carbono o nitrógeno fácilmente disponible pueden inhibirlo [6]. En el caso de microorganismos fotosintéticos, la presencia de carbono y de nitrógeno mineral en el suelo, limitan la biodegradación de la atrazina, ya que éstos utilizan preferentemente esas fuentes [8].

La degradación biológica de la atrazina puede llevarse a cabo a través de la acción bacteriana y de algunas familias de hongos [9]. Su velocidad de degradación dependerá de las propiedades del suelo tales como el contenido de arcillas y de materia orgánica, así como el pH [10]. Otros estudios han demostrado que la aplicación de fertilizantes nitrogenados inhibe su mineralización [11].

Actualmente se han identificado un gran número de bacterias capaces de degradar atrazina, las cuales pertenecen principalmente a los géneros: *Acinetobacter*, *Agrobacterium*, *Arthobacter*, y pseudomonas, entre otras [12]. Sin embargo, algunos estudios demuestran que, la actividad enzimática de estos microorganismos se lleva a cabo bajo condiciones ambientales limitadas y puede requerir la presencia de un metabolito particular de la atrazina, lo que implica la posible necesidad de implementar procesos químicos para obtenerlo, con una alta demanda de energía. En el caso de las *Pseudomonas*, se ha reportado que el proceso de degradación requiere de la presencia del producto mono N – desalquilado de la atrazina antes de que comience el proceso. Estas bacterias pueden producir la deshalogenación de la atrazina, pero no su mineralización [7].

La degradación biológica de la atrazina no solo se ha limitado al metabolismo bacteriano, existen reportes de que algunos hongos también han sido capaces de metabolizar este herbicida. La degradación fúngica de la atrazina se ha estudiado principalmente con *Zigomicetos* y *Ascomicetos*, entre los cuales destacan: *Aspergillus fumigates*, *Aspergillus niger*, *Fusarium moniliforme*, *Penicillium decumbens*, *Rhizopus stolonifer*, *Trichoderma viride*, por citar algunos [1]. En general, los hongos tienen ventajas sobre otros microorganismos como las bacterias, principalmente debido a la baja especificidad de sus enzimas catabólicas, lo que implica que no requieren de la existencia de metabolitos de la atrazina por lo que no se necesitan procesos previos y, por lo tanto, la demanda de energía resulta menor. Además, estos microorganismos cuentan con grandes áreas superficiales de adsorción de los compuestos que degradan y gran capacidad de supervivencia a ambientes adversos. Estas características hacen que su uso sea adecuado para la biorremediación de contaminantes directamente en los campos de cultivo. Algunos intermediarios formados en la degradación fúngica de la atrazina son la hidroxiatrazina, el ácido cianúrico y la urea, mientras que los principales productos finales son el amoniaco y el bióxido de carbono. Se sabe que la toxicidad de estos últimos es mucho menor a la del plaguicida [12].

A. niger es uno de los hongos filamentosos que ha cobrado mayor relevancia en aplicaciones biotecnológicas, con una impresionante diversidad de productos de alto rendimiento [13-14]. Este microorganismo es utilizado en la producción de enzimas extracelulares como glucoamilasas, pectinasas, celulasas y hemicelulasas [15]. En los últimos años, se han identificado algunos genes exclusivos en *A. niger* implicados en la biosíntesis de metabolitos secundarios complejos e involucrados en la degradación de compuestos aromáticos, lo cual ha hecho evidente su alto potencial para la degradación de contaminantes tales como la atrazina [16].

La red metabólica publicada para *A. niger*, está constituida por 1190 reacciones y 1045 metabolitos, distribuidos en tres compartimentos: extracelular, citoplasmático y mitocondrial [17]. Resulta casi imposible conocer en detalle el funcionamiento regulatorio de las diversas enzimas, sin embargo, se sabe que el mayor potencial para la biorremediación a través de hongos filamentosos como *A. niger*, está asociado a las llamadas enzimas de maceración, tales como las pectinasas, celulasas y hemicelulasas, que catalizan la mineralización de una serie de compuestos recalcitrantes, como la atrazina. Estas enzimas son ampliamente encontradas en hongos del género *Trichoderma* y *Aspergillus* [18]. Sin embargo, la introducción de estos microorganismos como potenciales biorremediadores de contaminantes, requiere su adaptación a los componentes bióticos y abióticos presentes en el medio [19]. En este sentido, es necesario comprender la relación entre la biodegradación de plaguicidas y los cambios en las características físicoquímicas del ambiente, sobre todo, si estas variaciones afectan las propiedades del contaminante o a la fisiología del hongo en el proceso. Por ejemplo, la baja biodisponibilidad o accesibilidad al contaminante y preferencia de los hongos por fuentes de

nutrientes diferentes al herbicida pueden causar una limitada biodegradación [20].

En los últimos años, se ha explorado la aplicación de algunas alternativas que buscan mejorar los procesos de biorremediación basados en hongos, tales como la utilización de enzimas libres, en lugar de la microbiota y transformaciones genéticas de hongos [21]. Estos procesos pueden llegar a ser costosos debido a su complejidad, sin embargo, existen alternativas como la utilización de una fuente de nutrientes fácilmente disponible como cosustrato con el objetivo de favorecer el crecimiento y la adaptación del microorganismo al medio contaminado.

En este trabajo, para el caso particular de *A niger*, se propone el uso de los residuos de nopal cuya composición representa una fuente rica en lignina, pectina y celulosa, componentes que pueden favorecer la producción de las enzimas capaces de degradar la atrazina, una vez que el microorganismo se ha adaptado al medio contaminado.

El nopal es una planta rica en fibra soluble e insoluble en agua. Los carbohidratos que se encuentran en este tipo de vegetales son monosacáridos como la D-galactosa, L-arabinosa, D-xilosa, y L-ramnosa y polisacáridos como la celulosa, hemicelulosa, lignina y pectina. Además, el nopal contiene minerales como fósforo, potasio, calcio, magnesio, manganeso y zinc. Esta composición pone de manifiesto la viabilidad de su uso como cosustrato en el proceso de biodegradación de la atrazina a través de hongos, ya que esta fuente de nutrientes promueve la producción de las enzimas degradadoras del herbicida. En la tabla 1 se muestra la composición química del nopal [22].

Tabla 1. Composición química del nopal (*Opuntia sp.*) con base a 100 g de materia fresca [22].

Componente	**g / 100 g de Opuntia sp.**
Agua	88 – 95
Carbohidratos	3 – 7
Proteínas	1 – 2
Cenizas	0.5 – 1.7
Lípidos	0.2
Minerales	
Fósforo	16
Potasio	257
Calcio	93
Magnesio	52
Hierro	1.6
Manganeso	0.5
Cobre	0.1
Zinc	0.3

II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A. *Proceso de biodegradación de atrazina*

Para este trabajo se utilizó una cepa de *A. niger* disponible en el Laboratorio de Análisis de Procesos de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, a la cual se realizaron pruebas de resistencia y tolerancia a la atrazina y cuya capacidad para degradarla fue previamente probada.

Los experimentos para llevar a cabo el proceso de biodegradación de atrazina se realizaron en un sistema en estado sólido compuesto por tierra negra utilizada como un modelo de suelo agrícola, la cual se contaminó con 340 ppm de atrazina. Para determinar las condiciones a las cuales es posible obtener un mayor porcentaje de degradación del plaguicida, en este trabajo se utilizó un diseño de experimentos factorial 2^3 completamente al azar. Las variables a controlar fueron la temperatura, la concentración de cosustrato (residuos de nopal) y la humedad. Para ello, se realizaron experimentos modificando cada uno de los parámetros en dos niveles, uno alto y uno bajo. Los niveles de la temperatura del proceso fueron de 28°C y 40°C, mientras que los de la concentración de residuos de nopal fueron de 5% y 10% en peso y los niveles de humedad fueron de 70% y 80%.

Se realizó la combinación de cada uno de los niveles, resultando un total de 8 experimentos, cada uno con su réplica (16 experimentos en total). Cada experimento se realizó utilizando cajas Petri donde se colocó una muestra de suelo previamente tamizada con una malla del número 50, seca y llevada a peso constante. Posteriormente, el suelo fue contaminado con 340 ppm de atrazina. A cada caja Petri se agregó la concentración correspondiente de residuos de nopal en sus dos niveles. La masa total del medio sólido fue de 5 g.

Los medios de cultivo se esterilizaron a 121 °C y 15 psi, durante 20 minutos. Posteriormente, se agregó la cantidad de agua suficiente para obtener el 70% y 80% de humedad relativa en el medio (en este caso, 3.5 y 4 mL, respectivamente). Se inoculó cada sistema con la suspensión de las conidiosporas de *A. niger* previamente adaptadas a degradar atrazina. Las muestras se llevaron a incubación a 28°C y 40°C, dependiendo de la prueba a realizar. La incubación de los experimentos tuvo una duración de siete días.

Para el análisis de los resultados se cuantificó la cantidad de biomasa, amoniaco y atrazina al inicio y al final de los experimentos.

B. *Métodos analíticos*

Para realizar el análisis y cuantificación de las muestras, fue necesario extraer la biomasa y el amoniaco presentes en el sistema y tener cada una de éstos disponibles en solución acuosa. Para ello se realizó, primero, la extracción del amoniaco de acuerdo con la NOM – 021 – SEMARNAT – 2000, que consiste en agregar a la muestra un volumen aproximadamente 10 veces mayor al volumen de la muestra. En este caso se agregaron 46 y 46.6 mL de agua destilada respectivamente para lograr un volumen total de 50 mL de la

fase acuosa y llevar a agitación constante durante 30 minutos [23]. La suspensión obtenida, se llevó a cabo por filtración, para separar el sólido del sobrenadante, la solución resultante fue tomada como objeto de análisis.

Posteriormente, para lograr la cuantificación de la biomasa, se realizó una hidrólisis ácida de la muestra sólida seca, en un volumen de 20 mL de solución de ácido fosfórico 0.75 M, a 80°C con agitación magnética durante 30 minutos. Con este tratamiento se logró la ruptura de la membrana celular del microorganismo para así poder determinar la concentración de proteína celular y de manera indirecta cuantificar la cantidad de biomasa presente usando el reactivo de Bradford [24].

El amoniaco se cuantificó utilizando el método de Nessler [25]. La atrazina se cuantificó indirectamente a través de los balances de materia apropiados.

C. Análisis de la varianza. Pruebas de hipótesis

Se analizaron los efectos de la temperatura, la humedad y la concentración de residuos de nopal en la degradación de atrazina en un suelo contaminado. En la Tabla 2 se muestran los experimentos realizados y las condiciones a las cuales se llevó a cabo cada uno de ellos.

Tabla 2. Condiciones de los experimentos realizados

ID	Temperatura [°C]	Concentración co-sustrato (% peso)	Humedad (%)
E1	28	5	70
E2	28	5	80
E3	28	10	70
E4	28	10	80
E5	40	5	70
E6	40	5	80
E7	40	10	70
E8	40	10	80

Con el objetivo de probar que tan significativos son estos efectos, se realizaron las pruebas de hipótesis correspondientes a cada uno de los parámetros controlados, sus pares de interacciones y la interacción entre los tres factores. Esto se logra al cuantificar la significancia de cada factor. En este caso, se rechaza la hipótesis nula si el valor de la significancia es menor a $\alpha = 0.01$, es decir, con un nivel de certeza del 99%. Rechazar la hipótesis nula implica que al menos una variable influye significativamente en el proceso.

Así mismo, se realizaron pruebas de Tukey para determinar los conjuntos homogéneos de los experimentos, es decir, cuáles de ellos resultaron estadísticamente diferentes. A partir de estos resultados se determinó cuáles son las condiciones a las que se obtiene un mayor porcentaje de degradación de atrazina después de siete días.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 3 se muestran los resultados del diseño de experimentos 2^3. En ella se observan los experimentos realizados y los valores promedio de la cantidad de atrazina degradada en cada uno, después de siete días. Los porcentajes de degradación varían entre 8 y 75 %. A una temperatura de 28 °C, una humedad del 70 % y una concentración de residuos de nopal del 10 % en peso se obtuvo el menor porcentaje de degradación de atrazina. Sin embargo en el experimento realizado a 40 °C, 80 % de humedad y 10 % en peso de co-sustrato se alcanzó un porcentaje de degradación del 70 %.

Tabla 3. Resultados experimentales. Porcentaje de degradación de atrazina después de siete días.

ID	*Degradación atrazina [%]*
E1	26.2
E2	55.6
E3	7.9
E4	70.0
E5	20.0
E6	26.8
E7	63.6
E8	75.0

En la tabla 4 se muestran los resultados estadísticos obtenidos a partir del modelo lineal general con una certeza del 99%. A partir de estos resultados, se observa que, dado que el valor de la significancia de los tres parámetros y de sus combinaciones es menor que el parámetro $\alpha = 0.01$ propuesto, se puede afirmar que los tres factores y sus respectivas combinaciones juegan un papel significativo en la degradación de atrazina, es decir, que al modificar sólo uno de los parámetros estudiados, se espera que los resultados de degradación de atrazina también se modifiquen.

Posterior al análisis ANOVA, se realizó un análisis Post-Hoc utilizando las pruebas de Tukey a cada uno de los factores principales y todas sus posibles interacciones. Una vez que se ha determinado que existen diferencias entre las medias, las pruebas de rango Post – Hoc permiten determinar cuál o cuáles de estas medias difieren, con lo cual pueden identificarse subconjuntos homogéneos de medias que no se diferencian

entre sí, es decir, si un experimento es estadísticamente igual a otro.

Tabla 4. Resultados del modelo lineal (α =0.01, 99% confianza). Análisis de varianza del modelo lineal general. Pruebas de los efectos inter – sujetos.

Origen	Suma de cuadrados tipo III	Media cuadrática	F	Sig
Modelo corregido	9301.6[a]	1328.8	982.0	.00
Intersección	29764.1	29764.1	21996.8	.00
Temperatura	165.6	165.6	122.4	.00
Residuos	1934.7	1934.7	1429.8	.00
Humedad	3014.7	3014.7	2228.0	.00
Tem * Res	2293.6	2293.6	1695.1	.00
Res * Hum	346.8	346.8	256.3	.00
Tem * Hum	1348.2	1348.2	996.4	.00
Tem * Res * Hum	197.5	197.5	146.0	.00
Error	10.8	1.353		
Total	39076.6			
Total corregida	9312.4			

[b] Tem =temperatura; Res = residuos; Hum= Humedad; Sig = significancia

En la Figura 1 se muestra la gráfica de porcentaje de degradación de atrazina e intervalos de confianza con la combinación de los tres factores después de siete días de proceso de degradación, en cada uno de los experimentos. En ella se observa que existen seis subconjuntos homogéneos diferentes, lo cual indica que de las ocho combinaciones de factores estudiadas, seis experimentos pueden considerarse estadísticamente diferentes.

A partir de estos resultados se puede afirmar que la temperatura no es un factor que influya de forma significativa en el proceso de degradación, ya que los mayores porcentajes de degradación se obtienen en los dos niveles de este parámetro.

Por otra parte, la concentración de co-sustrato en el medio tiene un efecto importante en el proceso, pero, tomando en cuenta las pruebas anteriores, se puede afirmar con un 99% de certeza, que el parámetro que más influye en la degradación de la atrazina es la humedad, ya que la modificación de este parámetro provoca el cambio más significativo en la degradación del contaminante.

Con lo anterior puede afirmarse, con un 99% de certeza que, que bajo cualquiera de las dos condiciones de temperaturas, es decir, a 28 o 40°C, con 10% de residuos de nopal y 80% de humedad, se obtiene entre un 70 y 75% de degradación de atrazina con *A. niger*, en siete días.

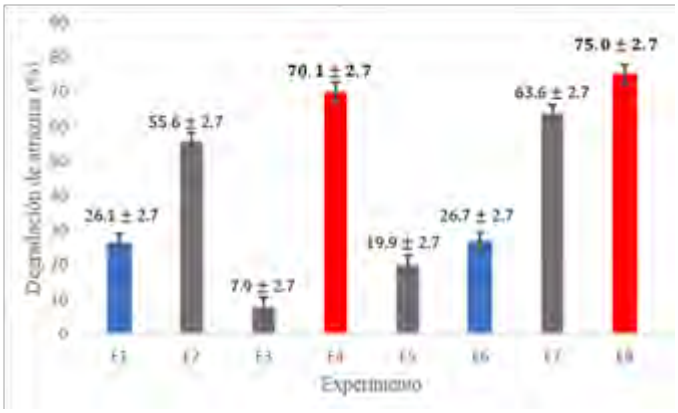


Figura 1. Porcentaje de degradación de atrazina e intervalos de confianza después de siete días, de tratamiento con *A. niger*.

Como resultado del análisis del diseño de experimento y de la conveniencia operativa del sistema, se determinó que las condiciones a las que se optimiza el proceso de degradación de atrazina con A. niger en un suelo contaminado con 340 ppm de atrazina, son: Temperatura de 28°C, Concentración de co-sustrato 10 % en peso y 80 % de humedad relativa en el suelo.

IV. CONCLUSIONES

En este trabajo se desarrolló un proceso mediante el cual es posible acelerar la velocidad natural de biodegradación de atrazina por *A. niger* en un suelo contaminado con 340 ppm de este herbicida. A partir de los experimentos realizados se sabe que este hongo es capaz de crecer en medios contaminados con hasta 1000 ppm de atrazina.

Aunque *A. niger* tiene la capacidad de crecer en ambientes con altas concentraciones de atrazina, no es capaz de utilizarla como única fuente de nutrientes, por ello, resulta necesaria la utilización de un cosustrato. Los residuos de nopal resultan adecuados para este objetivo debido a su contenido de lignina y pectina que favorecen la producción de enzimas capaces de degradar la atrazina.

Las mejores condiciones para llevar a cabo el proceso de degradación de atrazina con *A. niger* son 28°C, 10% de residuos de nopal como sustrato y 80% de humedad. En estas condiciones, se puede obtener alrededor de un 75% de degradación de atrazina en el suelo, durante siete días.

REFERENCIAS

[1] Marinho G., Barbosa B. C. A., Rodrigues K., Aquino M., Pereira L., (2017), Potential of the filamentous fungus Aspergillus niger AN 400 to degrade atrazine in wastewater, Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, Elsevier, 9, 162 – 167.

[2] Hansen A. M., Treviño-Quintanilla L., Márquez H., Villa M., González L., Guillén R., Hernández A., (2013), Atrazina: un herbicida polémico, Revista internacional de contaminación ambiental (número especial sobre plaguicidas), 65 – 84.

[3] Fan X., Song F., (2013), Bioremediation of atrazine: recent advances and promises, J soils sediments, 14, 1727 – 1737.

[4] SIAVI, (2012), Secretaría de Economía México. [en línea]. http://www.siavi.economia.gob.mx/. (último acceso junio 2017).

[5] Bohn T., Cocco E., Gourdol L., Guignard E., Hoofman L., (2011), Determination of atrazine and degradation products in Luxembourgish drinking water: origin and fate of potential endocrine disrupting pesticides, Food Addit Contam, 28, 1041 – 1054.

[6] Chan KH., Chu W., (2003), Modeling of the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine, Chemosphere, 51, 305 – 3011.

[7] Nasser A., Assad & Ronald F., (1993), Accelerated biodegradation of atrazine by a microbial consortium is possible in culture and soil, Kluwer Academic Publisher. Biodegradation, 5, 29 – 35.

[8] ANEAS, (2007), Agua para uso y consumo humano. Límites máximos permisibles de la calidad del agua, control y vigilancia de los sistemas de abastecimiento (Proyecto de Norma Oficial Mexicana NOM-XXXX). Asociación Nacional de empresas de agua y saneamiento [en línea]. http://www.aneas.com.mx/contenido/nom.pdf (último acceso junio de 2017).

[9] Hang S., Roberto S., (2002), Adsorción de atrazina y su relación con las características sedimentológicas y el desarrollo del perfil de dos suelos de la provincia de Córdoba. Revista de Investigaciones Agropecuarias, 31, 73 – 87.

[10] Ben – Hur M., Letey I., Farmer W., William C., Nelson S., (2003) Soluble and Solid organic matter effects on atrazine adsorption inoculated soils. Soil. Sci. Soc. Am., 67, 1140 – 1146.

[11] Guillén-Garcés R., Hansen A., Afferden van M. (2007). Mineralization of atrazine in agricultural soil: Inhibition by nitrogen. Environ. Toxicol. Chem. 26, 844 – 850.

[12] Sylvia D., Fuhrmann J., Hartel P., Zuberer D., (2004) Principles and aplications of soil Microbiology, Prentis Hall, 2a. ed. ,73 – 83.

[13] Sun J., Lu X., Rinas U., Ping Zeng A. (2007). Metabolic peculiarities of Aspergillus niger disclosed by comparative metabolic genomics. Genome Biology. 8:R 182.

[14] Schuster E., Dunn-Coleman N., Frisvad J. C., van Dijck P. (2002). On the safety of Aspergillus niger-a review. Appl. Microbiol. Biotechnol. 59: 426-435.

[15] Andersen M. R. (2008). Systems biology studies of Aspergilli from sequence to science. Tesis Doctoral, Universidad Técnica de Dinamarca, Dinamarca.

[16] Gago-Ferrero, P. (2012) Science of the Total Environment Evaluation of fungal- and photodegradation as potential treatments for the removal of sunscreens BP3 and BP1. Science of the Total Environment, v. 427–428, 355–363. 17. Deshmukh R., Khardenavis A., Purohit H. (2016) Diverse Metabolic Capacities of Fungi for Bioremediation. Indian Journal of Microbiology, v. 56, 3, 247–264.

[17] Deshmukh R., Khardenavis A., Purohit H. (2016) Diverse Metabolic Capacities of Fungi for Bioremediation. Indian Journal of Microbiology, v. 56, 3, 247–264.

[18] Maqbool Z., (2016), Perspectives of using fungi as bioresource for bioremediation of pesticides in the environment: a critical review. Environmental Science and Pollution Research, v. 23, 16904–16925.

[19] Sutherland T., (2004), Enzymatic Bioremediation: From Enzyme Discovery to Applications, Clinical and Experimental Pharmacology and Physiology, v. 31, 817–821.

[20] Guillén-Garcés R., Hansen A., y Afferden van M., (2007), Mineralization of atrazine in agricultural soil: Inhibition by nitrogen. Environ. Toxicol. Chem. 26, 844 – 850.

[21] Wang L., Samac D., Shapir N., Wackett L., Vance C., Olszewski N., Sadowsky M., (2005), Biodegradation of atrazine in transgenic plants expressing a modified bacterial atrazine chlorohydrolase (atzA) gene, Plant Biotechnology Journal, 3, 475–486.

[22] Guillén-Garcés R., Hansen A., Afferden van M. (2007). Mineralization of atrazine in agricultural soil: Inhibition by nitrogen. Environ. Toxicol. Chem. 26, 844 – 850.

[23] Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, (2002) NORMA OFICIAL MEXICANA NOM – 021- SEMARNAT – 2000, 13 – 19.

[24] Bradford M., (1976), A rapid and sensitive method for the quantitation of protein utilizing the principle of protein – dye binding, Analyt. Biochem, 72, 248 – 254.

[25] Hach Company., (1997)., "Manual del Hach DR/2000 Spectrophtomer", U.S.A., 3-27, 423, 465 y 619. 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*)

Biodegradación de Atrazina utilizando hongos filamentosos y residuos de nopal como cosustrato

Sandra M Zárate Salinas, Brenda E. Herrera Gallardo, José A. Colín Luna
Departamento de Energía
Universidad Autónoma Metropolitana
Ciudad de México
saandimzs@gmail.com

Héctor H. León Santiesteban, Margarita M. González Brambila
Departamento de Energía
Universidad Autónoma Metropolitana
Ciudad de México
margarita.gonzlezbrambila@gmail.com

Resumen

La atrazina es uno de los herbicidas más empleado a nivel, que se aplica en tierras de cultivo y en áreas donde se requiere controlar la maleza. Este agroquímico puede provocar diversos daños a la salud y al medio ambiente. En este trabajo se realizó la biodegradación de atrazina en un suelo con características similares a los de la industria agrícola, utilizando un hongo filamentoso llamado *Aspergillus niger*, en presencia de residuos de nopal como cosustrato para favorecer su crecimiento. El proceso se llevó a cabo a una temperatura y humedad constantes, utilizando diferentes concentraciones de co-sustrato (Temperatura de 28°C, humedad de 80% y concentración de co-sustrato de 1%, 2.5%, 5% y 10%).

El objetivo de este trabajo fue determinar la concentración de co-sustrato más eficiente para que *Aspergillus niger* tuviera un buen crecimiento, el cual llevaría a biodegradar de mejor manera el herbicida. Los resultados mostraron un aumento de la cantidad de atrazina biodegradada con el aumento de la concentración de cosustrato. El análisis estadístico mostró que se puede afirmar con un 99% de certeza que a estas condiciones se logra el 70% de degradación del herbicida a una concentración de 10% de cosustrato, con humedad de 80% y temperatura de 28°C.

Keywords: Biodegradación, atrazina, *Aspergillus Niger* y cosustrato.

I. Introducción

En los últimos 20 años, la Biotecnología ha realizado importantes avances en diferentes campos de aplicación, uno de ellos, es el uso de métodos biológicos para la degradación de contaminantes.

La superficie utilizada para la agricultura en México varía entre 20 y 25 millones de hectáreas, de las cuales aproximadamente 3.5 Mha corresponden a 85 Distritos de Riego [3]. Entre los diversos medios utilizados para el control de plagas y enfermedades que afectan la producción agrícola destacan los plaguicidas y herbicidas; en el año 2006 el consumo aparente de plaguicidas y herbicidas en México fue de 95,025 toneladas, de las cuales el 47% correspondió a herbicidas [3]

La atrazina es uno de los herbicidas más utilizados en el rubro de la agricultura. Éste se aplica en cultivos de maíz, sorgo y caña de azúcar, principalmente, debido a que inhibe el proceso de fotosíntesis de algunas plantas indeseables, haciéndolas incapaces de producir los nutrientes necesarios para sobrevivir, de esta manera se previene el crecimiento de maleza y la formación de nuevos brotes [6] .

El uso de atrazina en suelos de cultivo se introdujo a nivel mundial en 1958 y su consumo ha aumentado constantemente desde hace 50 años [2]. La contaminación que este herbicida produce, causa un impacto negativo a la sociedad, debido al daño que provoca a suelos agrícolas y cuerpos de agua cercanos a éstos.

Las propiedades que influyen en la migración del contaminante hacia los mantos acuíferos son: su baja afinidad a los componentes del suelo, su elevada persistencia, baja volatilidad y relativa alta solubilidad en agua [6].

La adsorción y degradación biológica son los principales mecanismos de atenuación natural que controlan la migración de atrazina en agua y suelo [5].

La atrazina pertenece al grupo de los herbicidas triazínicos organoclorados, ver Figura 1. Su nombre químico es 6-cloro-N-etil-N'-(1-metiletil)-1,3,5-triazina- 2,4-diamina, y su número de identificación CAS es 1912-24-9.

La degradación biológica de la atrazina puede llevarse a cabo a través de la acción bacteriana y de algunas familias de hongos [4]. La velocidad de degradación depende de las propiedades del suelo, las dosis de herbicida que se aplica y de la frecuencia de aplicación en el terreno de cultivo [8].

Actualmente se conoce una variedad de bacterias de diferentes géneros que degradan este contaminante, tales como: *Acinetobacter*, *Agrobacterium*, *Arthobacter*, algunos

miembros del género *Pseudomonas,* entre otras [10]. Sin embargo, algunos estudios demuestran que, la actividad enzimática de estos microorganismos se lleva a cabo bajo condiciones ambientales limitadas y puede requerir la presencia de un metabolito particular de la atrazina.

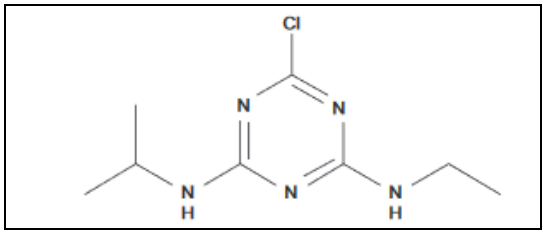


Figura I. Molécula de atrazina ($C_8H_{14}Cl N_5$) [13]

En la literatura se ha reportado que algunos de los hongos capaces de biodegradar la atrazina son: *Aspergillus fumigates*, *Aspergillus niger*, *Fusarium moniliforme*, *Penicillium decumbens*, *Rhizopus stolonifer*, *Trichoderma viride*, etc [6]. La degradación por hongos inicia con un proceso de n-desalquilación que remueve las cadenas laterales de los grupos alquilo e isopropilo. Este proceso se lleva a cabo por la acción de enzimas mono-oxigenasas presentes en gran variedad de microorganismos. La eliminación de los grupos amino ($-N_2$) es promovido por enzimas hidrolasas [10].

Para este proyecto se eligió *Aspergillus niger*, para estudiar su capacidad de degradación de atrazina. *A. niger* es un hongo filamentoso compuesto de cadenas de células llamadas hifas, cuyo hábitat natural es el heno y el compostaje. Se seleccionó, como microorganismo degradador, debido a su baja patogenicidad, consumo exclusivo de carbono y nitrógeno orgánicos, además de que, para su degradación, no es necesaria la presencia de metabolitos intermediarios de la atrazina, ya que este hongo cuenta con 1045 metabolitos propios, distribuidos en tres compartimentos: extracelular, citoplasmático y mitocondrial. Por otra parte, su crecimiento es rápido, tiene una capacidad de adaptación superior a otras especies y, las enzimas que produce le permiten degradar moléculas complejas del tipo de la atrazina.

Al mismo tiempo, se seleccionó como co-sustrato a los residuos que se producen durante la venta del nopal. Estos residuos se producen en grandes cantidades en los sitios donde se comercializa y representan un problema por el volumen que ocupan en dichos lugares. Por otra parte, este residuo se obtiene en los sitios de cultivo donde se utiliza la atrazina, por lo que podría utilizarse sin representar un costo extra, ni requerir energía adicional para su transporte.

En este proyecto se desarrolló un proceso para incrementar la velocidad natural de biodegradación de atrazina por medio de la actividad enzimática de una cepa adaptada de *Aspergillus niger,* en un suelo contaminado. Con este propósito, se utilizaron residuos lignocelulósicos provenientes de las espinas del nopal como cosustrato, los cuáles ayudaron al crecimiento del microrganismo, así como a la biodegradación efectiva del herbicida.

La principal motivación de este estudio fue desarrollar un proceso para mineralizar la atrazina, debido a los daños que causa a las tierras de cultivo, cuerpos de agua y a los seres humanos.

II. Uso de la Atrazina

Este herbicida fue introducido al mercado nacional en el año de 1975 (SAGARPA, 2007). Sin embargo, en México, la atrazina aún no ha sido introducida en las guías ambientales y de salud y por tanto no se incluye en los programas de monitoreo de agua, ni en los métodos analíticos rutinarios, por lo que se desconoce el destino ambiental de este herbicida. Caso contrario a los plaguicidas organoclorados y organofosforados, que se han detectado en agua, sedimentos y biota de ecosistemas costeros [4].

No obstante, la aplicación de este herbicida en zonas agrícolas implica riesgos de contaminación debido a la posibilidad de que la atrazina y sus productos de degradación o metabolitos, se transportan a los cuerpos de agua y suelos habitados, dañando a comunidades y seres vivos en general [6]. En 1995, su consumo a nivel mundial, fue de 2,102 toneladas, es decir, el 12.8 % del total de este tipo de productos utilizados. En México, la importación de agroquímicos que contienen atrazina como ingrediente activo ha aumentado, de 189.35 toneladas en 2003 a 287.8 toneladas en 2012, provenientes principalmente de países como E.U.A., China, India, Israel e Italia.

La contaminación ambiental provocada por procesos industriales es uno de los mayores problemas del mundo actual, ya que la mayoría de los compuestos liberados son xenobióticos. Los productos agroquímicos, entre ellos los herbicidas y pesticidas, juegan un papel importante en la agricultura moderna, ya que aseguran una mayor producción agrícola, sin embargo, su uso indiscriminado representa un serio peligro para el medio ambiente y la salud humana [8].

La atrazina, por ser un compuesto persistente, puede representar un riesgo para el ambiente y se asocia con riesgos para la salud, dado que se ha encontrado que llega a contaminar cuerpos de agua [11]. En agua, la atrazina se ha relacionado positivamente con cáncer de estómago [12] y con afectaciones al sistema endocrino e inmune de ranas [7].

La atrazina no tiende a acumularse en organismos vivos, tales como algas, bacterias, almejas o peces, por lo tanto, no se acumula en la cadena alimentaria.

Las técnicas de remediación química, tales como los procesos de oxidación, ozonación y fotocatálisis, entre otras, son las más utilizadas y efectivas para degradar al herbicida

hasta cierto punto, ya que las reacciones químicas que se llevan a cabo no logran la mineralización del contaminante, generando, en ocasiones, productos intermediarios más tóxicos que la atrazina misma.

Por otro lado, existen las técnicas de biorremediación, como la degradación a través de hongos, bacterias o plantas, las cuales, a pesar de ser más lentas, ofrecen ventajas económicas. Estas técnicas han sido estudiadas para erradicar o reducir la presencia de atrazina en los suelos, principalmente debido a que no tienen consecuencias secundarias sobre las aguas superficiales, subterráneas y comunidades cercanas a éstas [8].

En este trabajo se realizaron algunos experimentos de prueba para conocer el comportamiento del hongo *Aspergillus niger* y se observó que no presenta crecimiento en la tierra contaminada con atrazina, confirmando que éste no crece por sí solo, ya que este herbicida tiene una molécula muy compleja, la cual consiste de un anillo aromático compuesto por carbono, nitrógeno y cloro, lo que hace que sea tóxico y complicado de romper. Estas características de la atrazina, hacen que sea necesaria una fuente de carbono fácilmente degradable, que permita al microorganismo producir las enzimas que degraden a la atrazina.

Por estos motivos se eligieron a *Aspergillus niger* como microorganismo degradador y residuos lignocelulósicos como co-sustrato para llevar a cabo la biodegradación de la atrazina. Entre las enzimas requeridas para llevar a cabo la mineralización de la atrazina, se encuentran las pectinasas, hemicelulasas y celulasas, las cuales son capaces de romper las moléculas de pectina, hemicelulosa y celulosa, que contienen los residuos lignocelulósicos, para posteriormente comenzar el proceso de degradación del contaminante.

El objetivo de este trabajo es evaluar la capacidad de *A. niger* para adaptarse a crecer en un medio sólido contaminado con atrazina, en presencia de residuos de nopal, como co-sustrato. Se analizó el crecimiento de este microorganismo en presencia de diferentes concentraciones del co-sustrato.

III. Metodología

A. Preparación del Inóculo

Se utilizó una cepa de *Aspergillus niger* del Laboratorio de Análisis de Procesos de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco. Se realizó la resiembra del microorganismo mediante la técnica de tubo a tubo, utilizando el medio de cultivo descrito en la Tabla 1, disolviendo todos los componentes en agua destilada a una temperatura de 50 °C. Este medio de cultivo se enriqueció con un mililitro de la solución de oligoelementos, cuya composición se muestra en la Tabla 2.

El medio de cultivo preparado se colocó en tubos de ensayo roscados de 20 mL y se esterilizaron en un autoclave marca Tomy Tech, modelo SX-500, a una temperatura de 121 °C, durante 20 minutos. Posteriormente se colocaron en una incubadora estéril a 25 °C, de forma inclinada para lograr la solidificación del medio de cultivo. Por último los tubos se inocularon con un asa bacteriológica, tomando muestras a partir la cepa pura.

Tabla 1. Composición del medio de cultivo preparado para *A. niger*.

Componente	*Concentración (g/L)*
Fosfato monoácido de potasio anhidro (KH_2PO_4)	**2.47**
Nitrato de amonio (NH_4NO_3)	**3**
Sulfato de magnesio heptahidratado ($MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$)	**0.38**
Cloruro de sodio (NaCl)	**0.32**
Sulfato ferroso ($FeSO_4$)	**0.124**
Cloruro de calcio ($CaCl_2$)	**0.48**
Glucosa	**25**
Agar papa dextrosa	**39**

Tabla 2. Composición de oligoelementos utilizada para enriquecer el medio de cultivo crecimiento de para *A. niger*.

Componente	*Concentración (g/L)*
$ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$	***2.2***
H_3BO_3	***2.2***
$MnCl_2 \cdot 4\ H_2O$	***0.5***
$CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$	***0.16***
$CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$	***0.16***

B. Pruebas Toxicológicas

Las pruebas toxicológicas se realizaron colocando el medio de cultivo descrito anteriormente en cajas Petri y contaminándolo con diferentes concentraciones de atrazina (20, 100, 500 y 1000 ppm). Cada caja Petri se inoculó con *A. niger* mediante la técnica de punto bajo condiciones estériles y se incubó a temperatura de 28 °C por siete días. El efecto tóxico de la atrazina se evaluó cualitativamente al comparar el crecimiento de *A. niger* en ausencia total y presencia en diferentes concentraciones de atrazina.

Después de las pruebas preliminares, se realizaron nuevas pruebas de toxicidad con esporas de las resiembras en las que el hongo tuvo esporulación escasa, al crecer en los medios contaminados con 500 y 1000 ppm de atrazina. Esto se realizó

con la finalidad de observar si después de una nueva siembra, esta cepa era capaz de resistir ambientes con altas concentraciones de atrazina. Para ello se realizaron resiembras en caja Petri con medios de cultivo contaminados con atrazina en 500 y 1000 ppm. Además, se realizó un experimento de control con un medio no contaminado.

Las resiembras se realizaron con la técnica de punto en cinco puntos más o menos equidistantes. Cada uno de los experimentos se realizó por triplicado. El crecimiento del microorganismo se monitoreó a través de la medición del diámetro del halo de las colonias cada 24 horas durante siete días.

C. Adaptación de la Cepa

Una vez que se comprobó, mediante pruebas toxicológicas, que *A. niger* es resistente a crecer en un medio contaminado con atrazina, se llevó a cabo el proceso de adaptación de la cepa. Para esto se tomaron muestras de los tubos de ensayo en donde el hongo había presentado un mejor crecimiento, se extrajo la biomasa con una solución estéril de cloruro de sodio al 0.1 % en peso y esta solución se preservó en refrigeración a 4 °C. Posteriormente se utilizó esta solución para inocular nuevos tubos con mayor concentración de atrazina en cada ocasión, progresivamente.

D. Evaluación del efecto de la concentración de cosustrato en el proceso de biodegradación de atrazina

Se prepararon muestras, con sus réplicas, de suelo agrícola contaminado con una concentración de atrazina de 340 ppm y diferentes concentraciones de co-sustrato: 1%, 2.5%, 5% y 10%, y una muestra sin co-sustrato como blanco. El blanco se utilizó para comparar resultados, disminuir el error y medir de manera correcta la concentración de biomasa mediante absorbancia en un equipo de Ultra Violeta-Visible, marca Perkin Elmer.

Las cajas Petri funcionaron como biorreactores en estado sólido, éstas se esterilizaron después de colocar las muestras de suelo con atrazina; se marcaron identificándolas con el día de ingreso a la incubadora, la temperatura, cantidad de cosustrato e identificando si era una repetición o no.

Todas las cajas Petri se inocularon con la misma solución de *A. niger* y se colocaron en incubadora a 28 °C

Se analizó el crecimiento de *A. niger* mediante la técnica de peso seco, para corrobar que el microorganismo puede reproducirse en medios contaminados con atrazina.

En la Tabla 3 se muestran las condiciones bajo las que se llevaron a cabo los experimentos, junto con sus réplicas e identificación.

E. Determinación de cinéticas de crecimiento y degradación

Las cinéticas de degradación se realizaron en cajas Petri, simulando pequeños biorreactores; en total se utilizaron siete cajas Petri. En cada mini-reactor se adicionaron 4.5 g de tierra negra y 0.5 g de co-sustrato, ambos secos y tamizados con una malla del número 50. Posteriormente, se agregaron 1.7 mg de atrazina para alcanzar una concentración final de 340 ppm.

Las cajas Petri se estilizaron con calor húmedo. Una vez pasado el proceso de esterilización, en ambiente también estéril, se adicionaron 4 mL de agua destilada estéril a cada una de las cajas Petri y se inocularon con 0.1 mL de suspensión con concentración de 0.16 g/L en base húmeda, de esporas de la cepa de *A. niger* resistente al suelo contaminado con el herbicida.

Posteriormente, las cajas fueron selladas con Parafilm y llevadas a incubación a una temperatura de 28°C. Cada una de las cajas representó una muestra del experimento a diferentes tiempos, es decir, una muestra por día durante siete días. Este experimento, identificado como E5, se realizó por duplicado (E5R).

Tabla 3. Experimentos realizados para determinar el crecimiento de A. niger en un medio contaminado con 340 ppm de atrazina, a T=28°C y 80 % de humedad.

ID	CONCENTRACIÓN		
	Inóculo	*Atrazina*	*Co-sustrato*
		(ppm)	*% peso*
E0	Si	0	1
E1	Si	340	1
E1R	Si	340	1
E2	Si	340	2.5
E2R	Si	340	2.5
E3	Si	340	5.0
E3R	Si	340	5.0
E4	Si	340	10.0
E4R	Si	340	10.0

IV. Resultados y discusión

En la Tabla 4 se muestran los resultados obtenidos para el crecimiento de biomasa a las dos concentraciones menores de de co-sustrato en el medio de cultivo, experimentos E3 y E4. Como se observa, en los experimentos realizados con concentraciones de co-sustrato de 1 y 2.5 % no se observó aumento en la concentración de biomasa y en algunos casos, incluso hubo disminución de la misma.

Tabla 4. Resultados de la concentración de biomasa medida al inicio y al final de los experimentos con baja concentración de cosustrato (E1 y 2).

ID	*Tiempo = 0*	*Tiempo = 7 días*
E1	0.24054	0.227475
E1R	0.27562	0.24446
E2	0.31577	0.31479
E2R	0.5665	0.28087

En la Tabla 5 se muestran los resultados de crecimiento de biomasa y degradación de atrazina para los experimentos E3 y E4, realizados con concentraciones de co-sustrato de 5 y 10 % respectivamente, a temperatura de 28 °C y 80 % de humedad. También se presenta el porcentaje de aumento de la biomasa y el porcentaje de degradación de atrazina, después de transcurridos 7 días.

Tabla 5. Resultados de la concentración de biomasa y atrazina medidas al inicio y al final de los experimentos 3 y 4.

	Concentración (ppm)	
	E3	*E4*
Biomasa inicial	8.6	14.1
Biomasa final	51.5	65.2
Crecimiento biomasa (%)	498	362.4
Atrazina inicial	370	350
Atrazina final	159.1	103.5
Degradación atrazina (%)	57	70.4

En esta tabla se observa que la presencia del co-sustrato en concentraciones de 5 % y 10 % promueve tanto el crecimiento de la biomasa como la biodegradación de atrazina. En el experimento E3 realizado con 5 % p de co-sustrato la biomasa aumentó casi cinco veces y se logró una degradación de atrazina del 57 %, en un período de siete días. Respecto al experimento con 10 % p de co-sustrato, se observó un crecimiento de la biomasa de 3.6 veces la biomasa inicial y se obtuvo una degradación de atrazina del 70 %.

Estos resultados pueden deberse a que la presencia de residuos de nopal permite que los microorganismos se alimenten inicialmente con éste, pero que simultáneamente obligan a *A, niger* a sintetizar las enzimas necesarias para la utilización de atrazina como sustrato posteriormente.

En la Figura 2 se muestran los resultados obtenidos para los experimentos de cinética de crecimiento y degradación de atrazina para el experimento E5 y su réplica E5R, en promedio. En esta figura se observa la evolución diaria tanto del crecimiento de *A. niger* como la degradación de atrazina a lo largo de siete días.

Estos resultados son congruentes y refuerzan los resultados obtenidos en las pruebas realizadas anteriormente, pruebas E3 y E4.

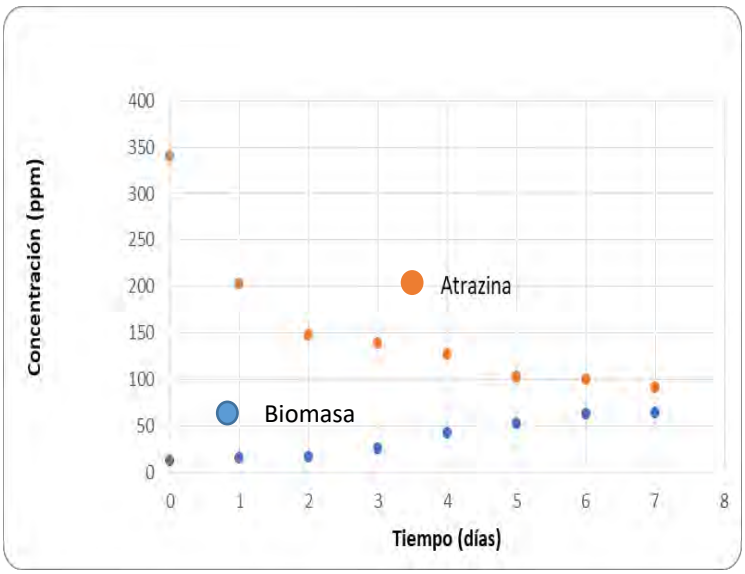


Figura 2. Cinética de degradación de atrazina y crecimiento de biomasa para el experimento E5 y su réplica

V. Concluisones

El crecimiento de *A. niger* en medios sólidos contaminados con atrazina es posible. Sin embargo, se requiere de concentraciones adecuadas de un co-sustrato, así como de niveles de humedad altos y temperaturas relativamente altas, que sean adecuadas para el crecimiento de este hongo. El co-sustrato deber promover la formación de las enzimas extracelulares necesarias para lograr que el microorganismo sea capaz de metabolizar la atrazina, una vez que el co-sustrato se haya consumido por completo.

Los experimentos realizados en este trabajo demuestran que un co-sustrato adecuado para que *A. niger* degrade atrazina es el residuo de nopal. Así mismo se concluye que la concentración en la cual se añada este co-sustrato debe ser suficiente para permitir la síntesis de las enzimas necesarias, se presume que pueden ser celulasas, hemicelulasas y enzimas lignocelulósicas, pero no se comprobó experimentalmente.

Aspergillus niger es capaz de degradar atrazina en medios sólidos contaminados hasta con 340 ppm, siempre y cuando se cuente con un co-sustrato en cantidades suficientes y se adapte a la cepa a crecer en este medio.

Referencias.

[1] Garcés, R. A. G., Bahena, C. L., Hernández, A. G. O., Chávez, G. E. M., & Quintanilla, L. G. T. (2017). EVALUACIÓN DE LA BIODEGRADACIÓN DE ATRAZINA PURA Y COMERCIAL (GESAPRIM) EN SUELOS ARENOSOS, LIMOSOS Y ARCILLOSOS. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, *33*(0), 63–72. Retrieved from https://www.revistascca.unam.mx/rica/index.php/rica/article/view/RICA.2017.33.esp01.06/46645

[2] Golla V., Nelms J., Taylor R. y Mishra S. (2011). Pesticide concentrations in drinking water from farm homes: Variation between community water supply and well-water. J. Environ. Sci. Eng. 5, 955-961.

[3] González-Márquez, L. C., & Hansen, A. M. (2009). Adsorción y mineralización de atrazina y relación con parámetros de suelos del DR 063 Guasave, Sinaloa. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, *26*(3), 587–599. Retrieved from http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1026-87742009000300004&lng=es&nrm=iso&tlng=es

[4] González-Farías, F., Cisneros-Estrada, X., Fuentes-Ruíz, C., Díaz-González, G., Botello, A.V., 2002, Pesticides distribution in sediments of a tropical coastal lagoon adjacent to an irrigation district in northwest Mexico: Environmental Technology, 23(11), 1247-1256

[5] Hang S., Roberto S., (2002), Adsorción de atrazina y su relación con las características sedimentológicas y el desarrollo del perfil de dos suelos de la provincia de Córdoba. Revista de Investigaciones Agropecuarias, 31, 73 – 87

[6] Hansen, A. M., Treviño, L., Márquez, H., Villada, M., González, L. C., Hernández, R. A., & Guillén, A. (2013). Atrazina: Un Herbicida Polémico. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, *29*(01884999), 65–84. Retrieved from http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1026-87742009000300004

[7] Hayes T. B., Collins A., Lee M., Mendoza M., Noriega N., Stuart A. A y Vonk A. (2002). Hermaphroditic, demasculinized frogs after exposure to the herbicide atrazine at low ecologically relevant doses. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 99, 5476-5480. DOI:

[8] Marinho G., Barbosa B. C. A., Rodrigues K., Aquino M., Pereira L., (2017), Potential of the filamentous fungus Aspergillus niger AN 400 to degrade atrazine in wastewater, Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, Elsevier, 9, 162 – 167.

[9] SAGARPA (2007). Anteproyecto de Modificación de la Norma Oficial Mexicana NOM-032-FITO-1995. Por la que se establecen los requisitos y especificaciones fito-sanitarios para la realización de estudios de efectividad biológica de plaguicidas agrícolas y su dictamen técnico. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación. [en línea]. http://www.cofemermir.gob.mx/mir/uploadtests/10046.59.59.1.NOM-%20032-FITO-1995%20(MODIF.).doc. (Último acceso Octubre 13, 2018).

[10] Sylvia D., Fuhrmann J., Hartel P., Zuberer D., (2013) Principles and aplications of soil Microbiology, Prentis Hall, 2a. ed. ,73 – 83

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.

[11] Tappe, W., Groeneweg, J., Jantsch, B., 2002, Diffuse atrazine pollution in German aquifers: Biodegradation, 13, 3-10

[12] Van-Leewen, J.A., Waltner-Toews, D., Abernathy, T., Smith, B., Shokri, M., 1999, Associations between stomach cancer incidence and drinking water contamination with atrazine and nitrate in Ontario (Canada) agroecosystems, 1987-1991: International Journal of Epidemiology, 28, 836-890

[13] https://es.wikipedia.org/wiki/Atrazina

Identificación de patrones de flujo en tuberías bifasicas usando análisis fractal de señales de voltaje

C.E. Rocha-Lara, J.G. Moguel-Castañeda, H. Puebla
Posgrado en Ingeniería de Procesos
Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco
Ciudad de México, México
carlos_rl93@hotmail.com, jazael_moguel@hotmail.com, hpuebla@azc.uam.mx

G. Soto-Cortes
Departamento de Recursos de la Tierra
Universidad Autónoma Metropolitana Lerma
Estado de México, México
gsoto@ler.uam.mx

N. Flores-Guzman
Gerencia de Matemáticas Industriales
Centro de Investigación en Matemáticas, A.C.
Guanajuato, Guanajuato
norberto@cimat.mx

E. Hernández-Martínez
Facultad de Ciencias Química
Universidad Veracruzana Región Xalapa
Xalapa Veracruz, México
elisehernandez@uv.mx

***Resumen*— El flujo bifásico en tuberías exhibe diferentes patrones de flujo asociado a interacciones complejas de procesos de transporte con escalas variantes espacio-temporales. El conocimiento del patrón de flujo es importante para la reducción de consumo de energía debido a las demandas de bombeo, así como para la selección de condiciones de operación apropiadas. En este trabajo se explora la aplicación de análisis fractal para la caracterización de patrones de flujo en tuberías con flujo bifásico aceite-aire. El análisis fractal de rango re-escalado (R/S) se aplica a señales de voltaje normalizadas. Las fluctuaciones de voltaje se relacionan directamente a la retención de líquido en la tubería. El análisis fractal propuesto es simple, no intrusivo, y con bajo costo computacional. Los resultados muestran que es posible establecer correlaciones de los parámetros fractales con diferentes patrones de flujo.**

Keywords; Flujo bifasico, patrones de flujo, eficiencia energetica, análisis fractal.

I. INTRODUCCIÓN

El transporte de fluidos en tuberías es una forma común en muchas industrias. Comparado con otros medios de transporte (trenes, barcos, camiones), el transporte en tuberías presenta mayores ahorros económicos, alta eficiencia y protección al medio ambiente. En el caso de las industrias de hidrocarburos, el transporte de fluidos en dos fases es muy común. Debido a diversos factores, el transporte de flujo bifásico puede presentar diversos patrones de flujo [1, 2].

El patrón de flujo es una descripción cualitativa de la distribución de las fases en una tubería. Existen tres tipos principales de patrones de flujo: segregado, intermitente, y distribuido [1-3]. El patrón de flujo segregado se divide además en estratificado suave, ondulante estratificado, y anular. Los patrones tipo tapón y slug son patrones de flujo intermitentes. Los patrones de flujo distribuidos incluyen a los patrones de burbujas y bruma o niebla. En tuberías que transportan hidrocarburos es muy común la generación de diferentes patrones de flujo bifásico [2, 3].

Los patrones de flujo en tuberías bifásicas dependen de muchos factores, incluyendo las propiedades del fluido, la geometría, las velocidades de flujos de gas y líquidos, la condición de entrada, y el grado de inclinación de la tubería [4,5]. Por lo tanto, la identificación del patrón de flujo no es una tarea fácil, y es muy importante para la selección de condiciones de operación adecuadas con la finalidad de reducir el consumo de energía [5]. Más aun, muchos modelos matemáticos para describir el flujo bifásico en tuberías dependen del patrón de flujo dominante [6].

En la literatura están disponibles varias técnicas para la caracterización de patrones de flujo. Por ejemplo, observaciones fotográficas, histogramas y funciones de densidad de probabilidad de fluctuaciones de presiones [2-9], redes neuronales [10] y procesamiento apoyado por maquinas vectoriales de datos históricos multivariable disponibles [11-12]. Otros autores han propuesto la caracterización de patrones de flujo bifásico a partir del análisis de fluctuaciones de presiones y mediciones acústicas con técnicas de análisis no lineal y no convencionales tales como reconstrucción de planos de fase y análisis fractal [13-17].

La idea que subyace en la aplicación del análisis fractal de fluctuaciones de presión es que su comportamiento

aparentemente aleatorio se puede describir como un objeto fractal, así como la existencia de una relación directa de tales fluctuaciones con el patrón de flujo bifásico [17]. Los resultados han mostrado que las series de tiempo de presión son objetos fractales y permiten una discriminación de diferentes patrones de flujo [17]. Sin embargo, hasta el mejor conocimiento de los autores, algunos aspectos de tales correlaciones, así como de las escalas dominantes no se han establecido.

En este trabajo se explora la aplicación de análisis fractal de rango re-escalado a señales de voltaje para la caracterización de patrones de flujo bifásico aceite-aire en tuberías. Las fluctuaciones de voltaje se relacionan directamente a la retención de líquido en tuberías y por lo tanto pueden contener información relevante para los patrones de flujo existentes [18]. Los datos que se analizan están asociados al transporte hidrocarburo-gas bajo diferentes escenarios de operación. Los resultados muestran que es posible establecer correlaciones entre los patrones de flujo y los parámetros del análisis fractal. Los resultados que se obtienen se comparan con métodos convencionales.

Este trabajo está organizado como sigue. En la siguiente sección se presentan los detalles del arreglo experimental de obtención de datos, de dos métodos convencionales, y del análisis de rango re-escalado. En la sección 3 se aplican las técnicas descritas a los datos de fluctuaciones de voltaje y se discuten sus resultados. Finalmente, en la sección 4 se resumen las conclusiones principales.

II. METODOLOGÍA

A. Arreglo experimental y series de tiempo de voltaje.

En Al-Ruhaimani et al. [18], se describe el arreglo experimental donde se obtienen los datos analizados en este trabajo. El arreglo propuesto por Al-Ruhaimani et al. [18] se ha usado recientemente para la generación de una gran cantidad de datos bajo condiciones no exploradas que se esperan en condiciones reales de operación en tuberías transportando hidrocarburos [19].

Arreglo experimental

La instalación consiste en tanques de almacenamiento, bombas de cavidad progresivas, calentadores eléctricos, y la sección de pruebas [18, 19]. La sección de pruebas, la cual consiste en una tubería transparente de policarbonato puede moverse a diferentes grados de inclinación. El sistema de circulación mueve aceite de un tanque de almacenamiento a lazo de flujo usando una bomba de cavidad progresiva. Las líneas de flujo de aceite se encuentran aisladas para evitar pérdidas de calor. El sistema de circulación de aire consiste de un compresor de tornillo rotatorio seco. La velocidad de flujo se regula por dos válvulas de control aguas arriba de los medidores de flujo.

El sistema de medición consiste en lo siguiente [18]: Un medidor de flujo másico Micro Motion™ para medir la velocidad de flujo másico del aceite y su densidad. La velocidad de flujo de aire se mide por medidores de flujo másico Micro Motion™. La presión, la presión diferencial y la temperatura se miden a través de transductores de válvula presión Rosemount, transductores de presión diferencial Rosemount, y detectores de temperatura de resistencia. Las retenciones de líquido locales o fracciones de vacío de gas se estiman usando sensores capacitivos para medir voltajes. Los voltajes que se miden se usan en este trabajo normalizados para su análisis por técnicas convencionales y el análisis fractal R/S.

Los datos experimentales se obtienen a través de una PC equipada con una tarjeta I/O multi-función y el programa LabVIEW™. Las variables de flujo (velocidades superficiales de líquido y gas, densidades de fluido, velocidades de flujos másicos) se monitorean con una frecuencia de 5 Hz. Los voltajes de salida de los sensores capacitivos se muestran con una frecuencia de 1000 Hz.

Patrones de flujo bifasico en tuberías aceite-aire

Los patrones de flujo que se obtienen del arreglo experimental son de película descendente (FF), anular ondulante (WA), liquido deslizante (LS) y ondulante estratificado (SW). Las características principales de cada flujo son las siguientes [2-6]:

- FF: El líquido fluye en una película delgada pegada a la pared y en el centro de la tubería circula el gas. El flujo FF se presenta comúnmente a bajas velocidades de flujo de gas y de líquido.
- LS: El líquido forma una película gruesa en las paredes de la tubería y además en el centro de la tubería, donde se desplaza el gas, se observan grandes porciones de líquido. El flujo LS se produce a mayores velocidades de flujo de líquido que el del FF.
- SW: Los fluidos se separan en diferentes capas y los fluidos más ligeros circulan por encima de los más pesados. Este flujo se genera comúnmente a bajas velocidades de flujo y en tuberías horizontales.
- WA: El fluido más ligero fluye en el centro de la tubería y el fluido más pesado forma una película fina en la pared de la tubería. La interfaz es irregular. El flujo WA se genera con velocidades de flujo de gas altas y se presenta en tuberías verticales y horizontales.

Para la caracterización completa de los patrones de flujo en tuberías se han reportado una gran variedad de mapas de patrones de flujo que dependen de las velocidades de gas y líquido para diferentes condiciones de operación y fluidos [5, 20]. Sin embargo, se debe notar que no es directo establecer las transiciones de patrones de flujo.

Las transiciones de patrones de flujo se presentan por diversos factores, entre los cuales, las velocidades de flujos de líquido y gas son las principales [2-5, 18-20]. A bajas velocidades de flujos de líquido y gas se presenta inicialmente el flujo FF. Al incrementarse la velocidad de flujo de líquido, la capa de líquido del flujo FF se hace más gruesa. Debido al efecto combinado de la gravedad y los esfuerzos de corte interfacial se desprenden porciones importantes de líquido y

caen hacia el centro de la tubería y se presenta el flujo LS. En esta condición de flujo, la turbulencia del gas no es suficiente para romper las porciones grandes de líquido en su interior a partículas o gotas más pequeñas. Por otro lado, al incrementarse las velocidades de flujo de gas se generan fuerzas de arrastre mayores sobre la película de líquido, lo cual genera ondas de gas con amplitudes grandes sobre la película de líquido, presentándose el flujo WA. El flujo SW se presenta con velocidades bajas de líquido y muy altas de gas. Así, el flujo SW se puede presentar como una transición del flujo FF al incrementarse la velocidad de flujo de gas, o bien como una transición del flujo WA al reducirse la velocidad de líquido.

Series de tiempo de voltaje

La Fig. 1 muestra series de tiempo del voltaje normalizado representativas para cada patrón de flujo (FF, LS, SW, WA) que se obtiene del arreglo experimental.

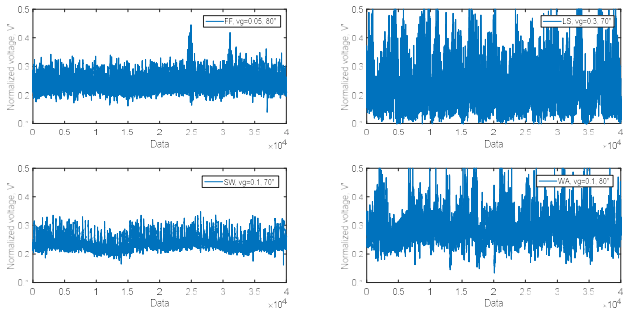


Fig. 1. Fluctuaciones de voltage normalizados para cuatro patrones de flujo en tuberías aceite-aire del arreglo experimental.

La normalización del voltaje se basa en los datos de voltaje con condiciones de líquido total en tubería (V_{max}) y sin liquido (V_{min}), a través de la expresión $V'=(V-V_{min})/(V_{max}-V_{min})$. Las series de tiempo corresponden a una misma velocidad de líquido de 1 m/s y diferentes velocidades de gas y ángulos de inclinación. Las series muestran un comportamiento aparentemente aleatorio con rangos de amplitudes diferentes y una tendencia ligera base oscilatoria. Con base a la inspección visual de las series no es posible la identificación de tendencias para cada patrón de flujo.

Las mediciones de voltaje tienen relación directa con las retenciones de líquido en el transporte de flujo multifasico en el arreglo experimental y, por lo tanto, tales series deben de contener información útil para la identificación de patrones de flujo [18, 19]. Se debe notar que las series de tiempo que comúnmente se analizan en la literatura por diversos autores para fines de identificación de patrones de flujo son las de presión [7-12]. La justificación del uso de señales de presión es que también reflejan cambios de acuerdo al patrón de flujo prevaleciente.

B. Histogramas y PSD

Histogramas

Una de las herramientas más usadas para tener una clasificación preliminar de los patrones de flujo bifásico en tuberías son los histogramas [2-5]. Los histogramas permiten una interpretación visual de datos numéricos al indicar el número de puntos de datos que permanecen dentro de un rango de valores de la frecuencia [21]. El histograma se obtiene al representar en forma gráfica el voltaje normalizado en forma de barras, donde la superficie de cada barra es proporcional a la frecuencia de los valores representados. Las propiedades estadísticas de los histogramas, tales como la media, desviación estándar, curtosis y asimetría, son parámetros útiles que se han usado para caracterizar diferentes comportamientos [18,19].

PSD

El análisis en el dominio de la frecuencia, también llamado análisis de Fourier, describe la variación de una serie estacionaria en términos de sus componentes cíclicos a frecuencias variadas [21-23]. El objetivo del análisis de Fourier es identificar las frecuencias dominantes con la cual podamos determinar el comportamiento de la serie. Para un vector $x_N=[x_1, x_2, \ldots, x_n]$, y con mediciones en intervalos equidistantes $\Delta t=t_i - t_{i-1}$, el PSD se puede calcular a partir de la transformada rápida de Fourier (FFT) de acuerdo a la siguiente expresión [23],

$$F\{x\}\{k\}=\Sigma^{N}_{j=1} X_j W_N^{(j-1)(k-1)} \quad (1)$$

donde,

$$W_N=exp[-2\pi i/N] \quad (2)$$

y el espectro de potencias de Fourier (PSD) se obtiene de,

$$PSD=[Re(F\{x\}\{m\})^2+Im(F\{x\}\{m\})^2]\, N^{-1} \quad (3)$$

El PSD describe la distribución de potencia en los componentes de las frecuencias de la serie de tiempo [23]. El PSD sigue una ley de potencia dada por, $(PSD)=f^{-\beta}$. Donde β se relaciona al exponente de Hurst de acuerdo a la relación $H = (\beta + 1)/2$ [22].

C. Análisis de rango re-escalado de Hurst

El análisis fractal R/S es una de las técnicas que se usa más ampliamente para el análisis de series de tiempo [24]. El análisis R/S consiste en un estadístico entre el cociente del rango de las sumas parciales de las desviaciones de las medias de una serie de tiempo y la desviación estándar. Para un vector $x_N=[x_1, x_2, \ldots, x_n]$, se consideran τ ventanas de dimensión M denotadas por $Y_M=[y_1, y_2, \ldots, y_M]$, donde $M=\tau N$. El análisis R/S se calcula a partir de obtener el promedio de la muestra $y_\tau=(1/M)\sum^{M}_{k=1}(y_k)$, la secuencia de las sumas parciales $z_i=\sum^{M}_{k=1}(y_k - y_\tau)$, el rango dado por $R_\tau=\max\{z_i\}-\min\{z_i\}$, y su escalamiento $(R/S)_\tau=R_\tau/\sigma_\tau$, donde σ_τ es la desviación estándar de la muestra. Los pasos anteriores se pueden resumir como [24],

$$(R/S)\tau=\sigma_s^{-1}[max_{i\leq i\leq M}\Sigma^{i}_{k=1}(y_k-y_s) - min_{i\leq i\leq M}\Sigma^{i}_{k=1}(y_k-y_s)] \quad (4)$$

El análisis *R/S* se calcula con un numero suficientemente grande de sub-vectores Y_M de diferentes tamaños *s* (i.e. escala). Hurst encontró que el *R/S* de series de tiempo con propiedades fractales sigue una ley de potencia dado por,

$$(R/S)\tau=\alpha\tau^{H} \quad (5)$$

donde *a* es una constante y *H* es el exponente escalado de Hurst, el cual es una medición fractal de la secuencia de correlaciones. El exponente fractal *H* se calcula como la pendiente del grafica $\log(R/S)_\tau$ versus $\log(\tau)$, conocido como diagrama de Pox [24]. En general, el exponente de Hurst toma valores en el rango $0 < H < 1$. Si los datos no están correlacionados $H = 0.5$. Si $H > 0.5$, la serie de tiempo es persistente, la cual está caracterizada por memoria a largo plazo. La persistencia implica que, si la señal crece o decrece, esta tendencia se mantendrá a largo plazo debido a los fenómenos subyacentes. Por otro lado, si $H < 0.5$, la serie de tiempo es anti-persistente, lo cual implica que un incremento de la serie será seguido de un decremento a largo plazo y viceversa.

III. Resultados

Los resultados que se muestran en esta sección corresponden a las técnicas descritas en la Sección II aplicadas a las series de tiempo de tiempo de voltaje normalizado.

A. Histogramas

La Fig. 2 muestra cuatro histogramas para las series de tiempo de voltajes normalizados de la Fig. 1. Se puede observar que los histogramas presentan ligeros cambios de acuerdo a cada patrón de flujo. Los flujos FF y SW muestran una distribución sesgada bimodal similar. El flujo LS presenta una distribución con asimetría positiva. El flujo WA presenta una distribución normal simétrica.

En este trabajo no se determinan las propiedades de los histogramas, con los cuales algunos autores han encontrado diferencias para cada patrón de flujo. De la inspección visual para los casos estudiados en este trabajo, se puede notar que no es posible establecer diferencias entre los flujos FF y SW.

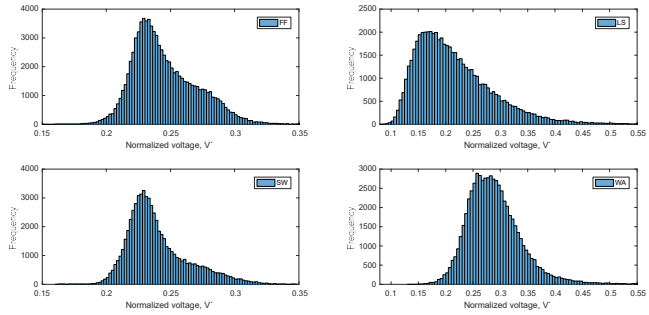


Fig. 2. Histogramas de los cuatro patrones de flujo (FF, LS, SW, WA) en flujo aceite-aire del arreglo experimental.

B. PSD

En la parte inferior de las Fig. 3 y Fig. 4 se presentan los PSD que se obtienen para los cuatro patrones de flujo. Para todos los patrones de flujo se observa más de una región con parámetros de la pendiente β distinta. En el caso de los flujos FF, LS y SW se observan tres pendientes, y en el caso del flujo WA dos pendientes. Las frecuencias donde se presentan los cambios de pendiente se pueden considerar como las frecuencias dominantes para cada región.

Es interesante notar que para los flujos FF y SW las pendientes presentan tendencias similares. Es decir, valores cercanos a 1 en la primera región, valores menores a 0.5 en la segunda sección, y valores cercanos a 1 en la última sección. El flujo LS muestra un valor de pendiente en la primera región de 0.7, seguido de una pendiente cercana a 1, y en la región final un valor cercano a 0.4. Para el flujo WA se obtiene una pendiente inicial cercana a 1 y la segunda pendiente cercana a 0.5. Finalmente, de los cambios de escalas que se observan, se puede identificar que el cambio de la primera pendiente se presenta en el rango de la frecuencia de [0.12-0.13] para todos los patrones de flujo observados.

C. Análisis de rango re-escalado de Hurst

En las Fig. 3 y 4, en la parte superior, se presentan los resultados del análisis global (se analiza la serie completa para ventanas fijas) R/S. Se puede observar que los cambios de pendientes detectados por el análisis PSD son idénticos a los cambios que se presentan del exponente de escalamiento *H*. Es decir, los dos métodos presentan información equivalente. La primera región característica para los flujos FF, SW y WA presenta un exponente H cercano a 1 a una frecuencia característica de [0.12-0.13]. Por otro lado, las regiones dos y tres en los flujos FF y SW son idénticas, con valores de H de 0.36 y 0.97 respectivamente. El flujo LS presenta valores de H en las regiones 2 y 3 de 1.04 y 0.65 respectivamente. Finalmente, para el flujo WA se obtiene un valor de H de 0.64 en la segunda región.

A diferencia del análisis de PSD, el análisis R/S permite establecer más características a los patrones de flujo de acuerdo a los valores del exponente H y sus frecuencias o escalas de tiempo dominantes. El valor de H cercano a 1 se ha asociado a datos con una estructura regular que presentan persistencia [24]. Una posible explicación del este valor en los patrones de flujo es la formación continua de estructuras ordenadas de flujo. Se puede notar que los flujos FF, SW y WA presentan películas de fluido ordenadas como base de sus comportamientos. Por otro lado, el flujo LS muestra la formación de una pelicular de líquido gruesa en las paredes con fluctuaciones irregulares. Los valores del exponente H menores a 1 y cercanos a 0.5 muestran comportamientos persistentes con componentes estocásticos [24]. En el caso de los flujos LS y WA se observan dos regiones con valores de H alrededor de 0.65. Estos valores se pueden asociar a la escala característica de la formación continua de películas del patrón de flujo en la otra de las fases. Finalmente, los valores del exponente H entre 0 y 0.5 están asociados a comportamientos anti-persistentes [24]. Los flujos FF y SW presentan en la

segunda región valores de H de 0.36. En estos casos, la anti-persistencia se puede asociar a la formación y rompimiento continuo en ciertas escalas de una de las fases o bien a las transiciones de patrones de flujos que generan desprendimientos de secciones de fluidos de las capas ordenadas en estos tipos de patrones de flujo.

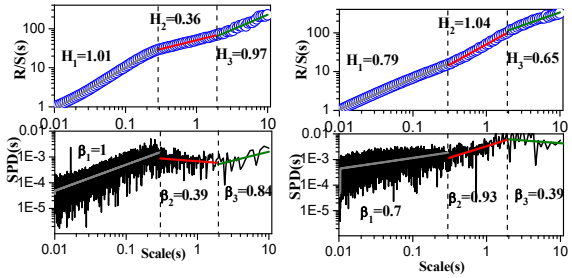


Fig. 3. PSD y R/S análisis de flujos FF (derecha) y LS (izquierda).

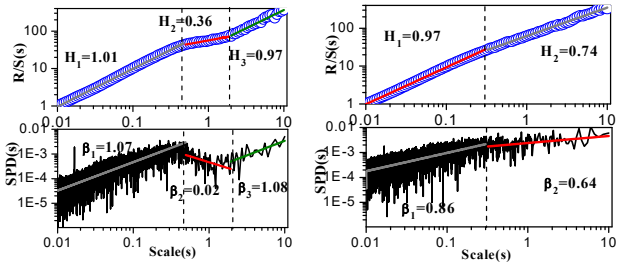


Fig. 4. PSD y R/S análisis de flujos SW (derecha) y WA (izquierda).

D. Análisis fractal dinámico

El análisis global R/S se puede extender a la versión dinámica al variar en forma temporal las ventanas del análisis. En este caso, se lleva a cabo el análisis global para ventanas móviles temporales, lo cual permite identificar los efectos dinámicos en los exponentes *H* [25].

La Fig. 5 presenta el análisis R/S dinámico para los patrones de flujo FF y LS. Se puede observar que en general, las tres regiones identificadas en el análisis global se preservan. Las variaciones que se observan en la región final se podrían asociar a transiciones de patrones de flujo.

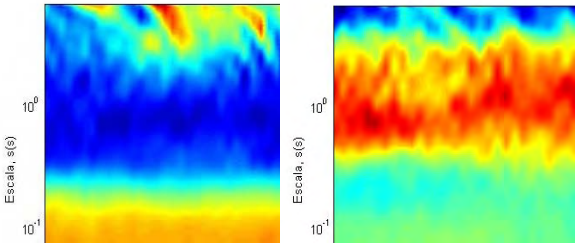


Fig. 5. R/S dinámico de flujo FF (derecha) y LS (izquierda).

La Fig. 6 presenta el análisis R/S dinámico de los patrones de flujo SW y WA. En el caso del flujo SW las tres secciones se preservan en general con algunas fluctuaciones en la última región. Para el caso del flujo WA se puede identificar claramente la primera región, sin embargo, la segunda sección si muestra variaciones importantes en los valores del exponente H. Tales variaciones se pueden asociar a la transición del flujo WA a flujo LS y FF.

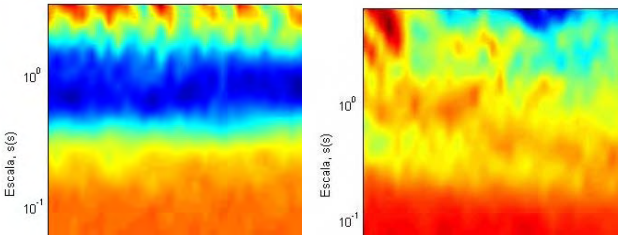


Fig. 6. R/S dinámico de flujo SW (derecha) y WA (izquierda).

IV. Conclusiones

Las series de tiempo de fluctuaciones de voltaje asociadas a diferentes patrones de flujo bifásico en tuberías presentan comportamiento fractal. Es posible establecer correlaciones entre diferentes patrones de flujo y el exponente de Hurst, así como escalas temporales características de procesos de transporte subyacentes. Los resultados que se obtienen se comparan con los resultados por dos métodos convencionales. El análisis fractal de las series de voltaje permite complementar las técnicas existentes con la ventaja de ser una técnica fácil de aplicar, de bajo costo computacional, y que hace uso de solo señales de voltaje que se pueden obtener en forma simple y no-intrusiva.

Referencias

[1] J.L. Kennedy, "Oil and gas pipeline fundamentals", 1993, Pennwell books.

[2] H. Liu, "Pipeline engineering", 2003, CRC Press.

[3] A.P. Szilas, "Production and transport of oil and gas", 2010, Elsevier.

[4] C. Kleinstreuer, "Two-phase flow: theory and applications", 2017, Routledge.

[5] L. Cheng, G. Ribatski and J.R. Thome, "Two-phase flow patterns and flow-pattern maps: fundamentals and applications", Applied Mechanics Reviews, 61, 2008, 050802.

[6] J. Fabre and A. Liné, "Modeling of two-phase slug flow", Annual Review of Fluid Mechanics, 24, 1992, 21-46.

[7] D. Bai, E. Shibuya, N. Nakagawa and K. Kato, "Characterization of gas fluidization regimes using pressure fluctuations", Powder Techology, 87, 1996, 105-111.

[8] L.A. Briens and C.L. Briens, "Cycle detection and characterization in chemical engineering", AIChE J. 48, 2002, 970-980.

[9] F. Johnsson, R.C. Zijerveld, J.C. Schouten, C.M. van den Bleek and B. Leckner, "Characterization of fluidization regimes by time series analysis of pressure fluctuations", Int. J. Multiphase Flow 26, 2000, 663-715.

[10] Y. Mi, M. Ishii and L.H. Tsoukalas, "Flow regime identification methodology with neural network and two-phase flow models", Nuclear Engineering Design 204, 2001, 87-100.

[11] S. Sagar, J. Deshpande, V. Joshi and B.D. Kumar, "Identification and characterization of flow structures in chemical process equipment using multiresolution techniques", Chemical Engineering Science, 63, 2008, 5330-5346.

[12] Y.L. Zhou, F. Chen and B. Sun, "Identification method of gas-liquid two-phase flow regime based on image multi-feature fussion and support vector machine", Chinese J. Chemical Engineering 16, 2008, 832-840.

[13] J.W. Boyd and J. Varley, "The uses of passive measurement of acoustic emissions from chemical engineering processes", Chemical Engineering Science, 56, 2001, 1749-1767.

[14] N.D. Jin, X.B. Nie, Y.Y. Ren and X.B. Liu, "Characterization of oil/water two-phase flow patterns based on nonlinear time-series analysis", Flow Measurement Instrumentation 14, 2003, 169-175.

[15] J. Drahos, J. Tihon, C. Serio and A. Lubbert, "Deterministic chaos analysis of pressure fluctuations in a horizontal pipe at intermittent flow regime", Chemical Engineering J. 64, 1996, 149-156.

[16] J.Y. Lee, N.S. Kim and M. Ishii, "Flow regime identification using chaotic characteristics of two-phase flow", Nuclear Engineering Design 238, 2008, 945-957.

[17] F. Franca, M. Acikgoz, R.T. Lahey and A. Clausse, "The use of fractal techniques for flow regime identification", Int. J. Multiphase Flow 17, 1991, 545.

[18] F. Al-Ruhaimani, E. Pereyra, C. Sarica, E.M. Al-Safran and C.F. Torres, "Experimental Analysis and Model Evaluation of High-Liquid-Viscosity Two-Phase Upward Vertical Pipe Flow", SPE J. 22, 2017, 712-735.

[19] A. Soedarmo, G. Soto-Cortes, E. Pereyra, H. Karami and C. Sarica, "Analogous behavior of pseudo-slug and churn flows in high viscosity liquid system and upward inclined pipes", Int. J. Multiphase Flow 103, 2018, 61-77.

[20] B. Wu, M. Firouzi, T. Mitchell, T.E. Rufford, C. Leonardi and B. Towler, "A critical review of flow maps for gas-liquid flows in vertical pipes and annuli", Chemical Engineering Journal, 326, 2017, 350-377.

[21] P.M. Broersen, "Automatic autocorrelation and spectral analysis", 2006, Springer Science & Business Media.

[22] B.D. Malamud and D.L. Turcotte, "Self-affine time series: measures of weak and strong persistence", Journal of Statistical Planning and Inference, 80, 1999, 173-196.

[23] W.Y. Yang, "Signals and Systems with MATLAB", 2009, Springer Science & Business Media.

[24] B.B. Mandelbrot, "The fractal geometry of nature", 1992, Freeman Nueva York.

[25] M. Garcia-Solano, H.O. Méndez-Acosta, H. Puebla and E. Hernandez-Martinez, "Dynamic characterization of an anaerobic digester during the start-up phase by pH time-series analysis", Chaos, Solitons & Fractals, 82, 2016, 125-130.

Análisis de observabilidad de reactores biológicos para producción de biogás

H. Flores, H. Puebla
Posgrado en Ingeniería de Procesos
Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco
Ciudad de México, México
al200307048@hotmail.com, hpuebla@azc.uam.mx

R. Aguilar-López
División de Biotecnología y Bioingeniería
CINVESTAV-Zacataneco
Ciudad de México, México
raguilar@cinvesta.mx

E. Hernández-Martínez
Facultad de Ciencias Química
Universidad Veracruzana Región Xalapa
Xalapa Veracruz, México
elisehernandez@uv.mx

***Resumen*— Uno de los mayores obstáculos en la aplicación de monitoreo por computadora y control de procesos es la falta de sensores confiables y robustos para la medición en línea de variables clave del proceso. La propiedad de observabilidad es un prerrequisito para la estimación de los estados no medibles a través de estimadores de estados. La observabilidad puede obtenerse por diferentes metodologías con diferentes grados de complejidad. En este trabajo se presenta una revisión de las contribuciones más relevantes del análisis de observabilidad aplicadas en el problema de estimación estados en reactores biológicos para la producción de biogás. Con la finalidad de ilustrar los conceptos principales, dos casos de estudio de interés actual se utilizan: la producción de biohidrógeno vía foto-fermentación y la producción de biogás vía digestión anaerobia.**

Keywords; Observadores, observabilidad, foto fermentación.

I. INTRODUCCIÓN

En años recientes, la industria de bioprocesos ha tenido un resurgimiento debido a las ventajas que ofrece contra otros procesos convencionales [1]. Una de las áreas de mayor relevancia es la producción de biocombustibles [2]. El área de bioprocesos, por su naturaleza de tratar con microorganismos y cargas orgánicas complejas, tiene la particularidad de no tener suficiente disposición en el mercado de sensores para su monitoreo en línea, además de un alto costo de estos y poca fiabilidad de algunos disponibles [1-3].

Para solucionar el problema de monitoreo de estados en bioprocesos se ha dado énfasis en el desarrollo de sensores de software u observadores de estado [4]. Para el diseño y aplicación de observadores de estado un paso previo es el análisis de la propiedad de observabilidad. Dicha propiedad está asociada a la posibilidad de estimar las variables no medibles a partir de las mediciones disponibles, señales de entrada y un modelo del proceso [4-7].

En la literatura, la observabilidad se ha abordado a través de diversos enfoques [5-8], los cuales incluyen la observabilidad clásica de Kalman, aproximaciones al Gramiano de observabilidad, el criterio de Popov-Belevitch-Hautus (PBH), el análisis por geometría diferencial, y los diagramas de incidencia para establecer conexiones entre estados y salidas del sistema. Se debe notar que la observabilidad para sistemas lineales está bien establecida y es fácil de estudiar a través de la observabilidad clásica de Kalman [4]. Por otro lado, la observabilidad para sistemas no lineales no es fácil de establecer y aun es un tema de investigación abierto [7].

En el caso de reactores biológicos, en la literatura se han presentado muchos diseños de observadores para la estimación de diferentes variables [4,7,9]. Sin embargo, la mayoría de ellos no presenta un estudio de observabilidad o en su caso, se restringen a la propiedad de observabilidad con el enfoque clásico de Kalman a partir de una aproximación lineal local del modelo no-lineal del proceso en un punto de equilibrio.

En este trabajo se discuten las características principales de los enfoques de observabilidad más usados por la comunidad de control de procesos e ilustrar las ideas para su aplicación en reactores biológicos para producción de biogás. Para este fin, se consideran dos casos de estudio: (i) la producción de biohidrogeno por foto-fermentación [10], y (ii) la producción de biogás por digestión anaerobia (DA) [11].

Este trabajo está organizado como sigue. En la siguiente sección se presentan los casos de estudio y los enfoques de observabilidad estudiados en este trabajo. En la sección 3 se aplican las técnicas descritas de observabilidad a los dos casos de estudio y se discuten sus resultados. Finalmente, en la sección 4 se resumen las conclusiones principales.

II. METODOLOGÍA

A. Casos de estudio.

Se consideran dos reactores biológicos para la producción de biogás de interés académico e industrial, la producción biológica de hidrógeno (biohidrogeno) y la producción de biogás por DA.

Foto-fermentación de biohidrogeno

Los procesos biológicos ofrecen una gran gama de enfoques para la generación de hidrógeno, tales como biofotolisis directa, biofotolisis indirecta, foto-fermentación y fermentación oscura [4,10]. En este trabajo se considera la foto-fermentación, en el cual una bacteria heterótrofa y una fuente de energía a través de la luz convierte ácidos orgánicos en H_2 y CO_2 [10].

Se considera la foto-fermentación en un CSTR con la bacteria *Rhodobacter capsulatus*. La cinética de crecimiento es modelada por una ley de Monod y la tasa de producción sigue una ley de Luedeking-Piret. El modelo está dado como sigue [10],

$$\frac{dS}{dt} = D(S_{in} - S) - \frac{1}{Y_{\frac{x}{s}}}\frac{\mu_{max}S}{K_s + S}X \qquad (1)$$

$$\frac{dX}{dt} = -DX + \frac{\mu_{max}S}{K_s + S}X \qquad (2)$$

$$\frac{dH_2}{dt} = -DH_2 + \frac{1}{Y_{\frac{x}{H2}}}\varphi(I)\frac{\mu_{max}S}{K_s + S}X + \delta X \qquad (3)$$

Donde S, X y H_2 representan al sustrato, biomasa y biohidrógeno, respectivamente. D es la tasa de dilución, S_{in} es el sustrato de entrada, $Y_{x/s}$ es el coeficiente de productividad de biomasa por consumo de sustrato, μ_{max} es la constante de crecimiento máximo, K_S es la constante de saturación de los organismos, $Y_{x/H}$ es el coeficiente de producción de hidrógeno por consumo de biomasa disponible, $\varphi(I)$ es la intensidad luminosa y δ es la constante de producción de biohidrógeno asociada a la concentración de biomasa.

Digestión anaerobia

La DA es un proceso que ha tomado mucha relevancia actualmente debido a su capacidad de degradación de altas cargas orgánicas y la producción simultanea de un biogás (mezcla de CO_2 y CH_4) con alto contenido energético [4,11]. La DA se lleva a cabo a través de cuatro etapas: la hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis por medio de un consorcio microbiano de diversas especies.

Se considera un modelo simple de tres estados en un CSTR [11]. El modelo agrupa a la carga orgánica como un solo componente y a las especies microbianas como un tipo de microorganismo. Este enfoque simplificado es válido debido a las limitaciones en la caracterización detallada de la carga orgánica y del consorcio microbiano. El modelo matemático es el siguiente [11],

$$\frac{dS}{dt} = D(S_{in} - S) - k\frac{\mu_{max}S}{K_s + S + (\frac{S^2}{K_I})}X \qquad (4)$$

$$\frac{dX}{dt} = -\alpha DX + \frac{\mu_{max}S}{K_s + S + (\frac{S^2}{K_I})}X \qquad (5)$$

$$\frac{dP}{dt} = -\beta DH_2 + h\frac{\mu_{max}S}{K_s + S + \left(\frac{S^2}{K_I}\right)}X \qquad (6)$$

Donde X, S, P, representan la biomasa, el sustrato y el biogás. D es la tasa de dilución, S_{in} es el sustrato de entrada, h y k son coeficientes asociados a los coeficientes de productividad, y α y β son parámetros asociados a las desviaciones del comportamiento como reactores de cama fija de microorganismos. Para la cinética de crecimiento de los organismos se considera que la mezcla de contaminantes contenidos en el efluente produce inhibición, por lo cual se utiliza una cinética de tipo Haldane, donde K_I es la constante de inhibición.

B. Aproximación lineal local en el espacio de estados

Muchos modelos de reactores biológicos, incluyendo los dos casos de estudio considerados en este trabajo, se pueden representar como sigue,

$$\frac{dx(t)}{dt} - f(t, x(t), u(t)) \qquad (7)$$

$$y(t) = h(t, x(t), u(t)) \qquad (8)$$

Donde el vector de estados $x(t) \in R^n$ representa los estados del sistema en el tiempo t, el vector de entrada $u(t) \in R^m$ captura la señal de entrada conocida y el vector $y(t) \in R^R$ representa las variables medibles del proceso. Las funciones $f(.)$ y $h(.)$ son generalmente no-lineales y describen un amplio rango de modelos de fenómenos en reactores biológicos [4-7].

El análisis local de observabilidad considera una aproximación lineal del modelo anterior de la siguiente forma, el cual se conoce como representación en el espacio de estados, descrita por [4,6],

$$\frac{dx(t)}{dt} = A(t)x(t) + B(t)u(t) \qquad (9)$$

$$y(t) = C(t)x(t) + D(t)u(t) \qquad (10)$$

Estas expresiones representan el sistema linealizado variante en el tiempo. $A(t) \in R^{nxn}$ es la matriz de estados, $B(t) \in R^{nxm}$ es la matriz de entradas, $C(t) \in R^{Rxn}$ es la matriz de salidas y $D(t) \in R^{Rxm}$ es la matriz de entradas medidas. En el caso de que las matices A, B, C, D sean matrices constantes las ecuaciones anteriores representaran el conocido sistema lineal invariante en el tiempo (LTI). Para obtener las matrices A y B la forma convencional es a través de la definición del Jacobiano, la cual está asociada a la aproximación de las funciones no-lineales por la expansión de series de Taylor al primer orden [4,6].

C. Análisis de observabilidad

Condición de rango de Kalman

La prueba de observabilidad clásica es la conocida como condición de rango de Kalman [4,6], la cual establece que el sistema LTI es observable si y solo si la matriz de observabilidad *O* es de rango completo, esto es *Rango (O)=N*,

$$O = \begin{bmatrix} C \\ CA \\ CA^2 \\ \cdots \\ CA^{N-1} \end{bmatrix} \qquad (11)$$

Esta condición de rango está basada en el hecho de que, si hay *N* columnas independientes de *O*, entonces cada variable de estado *N* se puede determinar por una combinación lineal de la variable de salida *y(t)* [6].

Prueba de Popov-Belevitch-Hautus

Otra prueba de observabilidad utilizada en sistemas no lineales es la prueba PBH [6]. Para sistemas LTI con conocimiento exacto de parámetros del sistema, el problema de las entradas mínimas se puede resolver eficientemente a través de la prueba de observabilidad PBH.

En la prueba de observabilidad de PBH se establece que un sistema LTI es observable si y solo si [6],

$$rango\begin{bmatrix} sI - A \\ C \end{bmatrix} = N \qquad \forall \lambda_i \in A \qquad (12)$$

Donde el primer bloque *NxN* de los *Nx(N+M)* elementos de la matriz [sI-A; C] es de rango completo en relación a los vectores columna. Como se puede notar, la prueba requiere evaluar la Ec. (13) para cada eigenvalor de A. Si todos los eigenvalores de A, entonces la solución única, denominada el gramiano de observabilidad, de la siguiente ecuación [6],

$$W_0 A + A^T W_0 + C^T C = 0 \qquad (13)$$

Es positiva definida, y puede expresarse como [6],

$$W_0 = \int_0^\infty expA_\tau^T C^\tau C expA_\tau d\tau \qquad (14)$$

Se debe notar que las condiciones de observabilidad anteriores, *i.e.*, la condición de rango de Kalman, la prueba PBH y el gramiano son equivalentes y se aplican a la versión lineal dada por el modelo en el espacio de estados, Ecs. (9)-(10).

Matriz de observabilidad por geometria diferencial

El concepto de observabilidad para sistemas no-lineales, se extendió utilizando conceptos de geometría diferencial [5,6,8]. En este caso, se puede establecer la observabilidad localmente a partir de una matriz de observabilidad que se construye con las derivadas o corchetes de Lie. En estructuras no-lineales, la dirección en la cual se puede mover el estado en un punto inicial x_0 es porque pertenece al algebra de Lie generada por campos de vectores $f(x_0, u)$.

Se considera un sistema no-lineal de la forma,

$$\frac{dx(t)}{dt} = f(x(t)) + g(x(t))u(t) \qquad (15)$$

$$y(t) = hx(t) \qquad (16)$$

donde *x(t)* son los estados del sistema y *y(t)* son las salidas medibles, las cuales deben de ser suaves (*i.e.*, continuamente diferenciables).

Se considera el espacio de observación (Φ) de un sistema no-lineal, el cual se define como el espacio de funciones del sistema que contiene el plano de salida *h* y todos sus términos derivados de Lie,

$$\Phi(x(t)) = \begin{bmatrix} h \\ \mathcal{L}_f h \\ \mathcal{L}_f^2 h \\ \cdots \\ \mathcal{L}_f^{N-1} h \end{bmatrix} \qquad (17)$$

Una condición de observabilidad suficiente para el sistema no lineal dado por las Ecs. (15) y (16), es que la matriz dada por la Ec. (17) sea de una dimension igual a la dimension del vector de estados *N* [5,6]

La matriz de observabilidad dada por la Ec. (17) se puede considerar una generalización para sistemas no-lineales de la matriz de observabilidad dada por la Ec. (11) para sistemas lineales. Debido al mayor esfuerzo computacional del cálculo de las derivadas de Lie, es más común el uso de la condición de observabilidad usando la aproximación lineal simple.

Diagramas de incidencia

Para resolver algunas de las limitaciones, como el tiempo de solución algebraico que se pueden encontrar en los métodos anteriores, la observabilidad se puede estudiar además al explotar la estructura de las conexiones entre los estados, entradas y salidas del sistema [8]. Este tipo de análisis se lleva a través de una representación gráfica. Un enfoque es construir un diagrama de inferencia con base a la estructura del modelo del sistema. El diagrama de inferencia es una representación de las interacciones entre variables de estado.

El diagrama de incidencia se construye teniendo en cuenta los siguientes puntos [8],

- Se traza un enlace, $x_i \rightarrow x_j$ si x_j aparece en la ecuación diferencial de x_i. esto implica que uno puede recolectar información de x_j por monitorear x_i como función del tiempo.
- Se descompone el diagrama de inferencia en conjuntos de máximos de componentes conectados con firmeza (SCC), los cuales son graficas seleccionada que tienen un enlace directo a cada nodo de otra sub-gráfica, por lo general son encerrados en círculos punteados.
- Se selecciona al menos un nodo de cada raíz de los SCC, que no tienen ejes de entrada, para garantizar la observabilidad del sistema.

Para la construcción del diagrama de inferencia en sistemas no-lineales, la matriz de observabilidad con derivadas de Lie permite identificar las conexiones entre estados y salidas del sistema.

III. Resultados

Con la finalidad de ilustrar los conceptos de observabilidad definidos en la sección anterior, se presenta su aplicación en los dos casos de estudio y con dos diferentes estructuras de la salida medible.

A. Simulación dinámica fotofermentador

Para las simulaciones numéricas base se usaron los parámetros reportados en la literatura [10]; μ_{max}=0.4 h^{-1}, K_s=10 g/L, $Y_{x/s}$=0.7 g_x/g_s, $Y_{x/H2}$ =1 g_x/g_{H2}, $\gamma=\varphi(I)/Y_{x/H2}$ = 5, D=0.035 L/h, S_{in}=10 g/L. Las condiciones iniciales son S_0=4.19, X_0 = 0.13, H_{20}=0. La simulación se lleva a cabo en un tiempo de 200 h. La Fig. 1 presenta los perfiles dinámicos de las tres variables de estado.

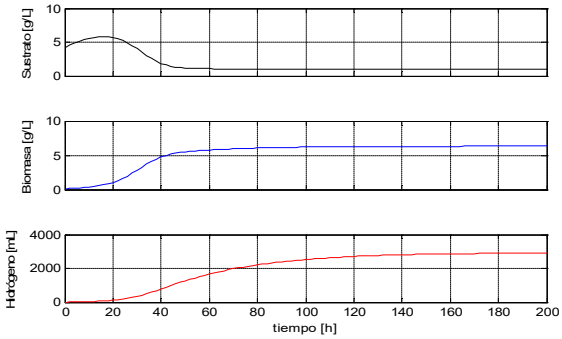


Fig. 1. Trayectoria dinámica de estados del fotofermentador.

Se puede observar que la producción de H_2 se estabiliza alrededor de 3000 mL, con una conversión correspondiente del 90 % del substrato de entrada. Para fines de la linealización con el enfoque convencional, se toman como base el punto de equilibrio S_{eq} = 0.9589, X_{eq} = 6.3287, H_{2eq} = 2924.8.

B. Observabilidad fotofermentador

Observabilidad de Kalman

Se considera la medición del substrato como primera estructura para la matriz C, es decir C = [1 0 0]. La observabilidad se evalúa en todo el tiempo de simulación con la finalidad de evaluar posibles regiones de perdida de observabilidad. La Fig. 2 muestra el cálculo de rango de la matriz de observabilidad.

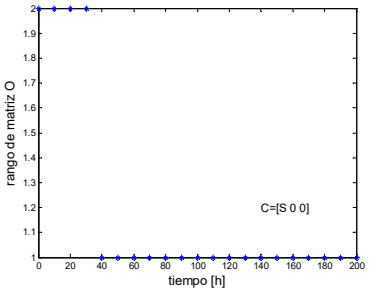


Fig. 2. Analisis de rango (Kalman) con el monitoreo del sustrato.

En la figura del análisis de rango se puede observar que con la configuración propuesta no se logra alcanzar el rango completo del sistema, por lo que es necesario proponer otra configuración de estados medidos para el conocimiento de todos los estados del sistema.

Una segunda configuración es considerar la medición del H_2, lo cual se puede considerar realista [1,3,4]. En efecto, la medición del H2 que se produce se puede llevar a cabo por diversos métodos. En este caso, C = [0 0 1]. La Fig. 3 muestra los resultados del cálculo de rango.

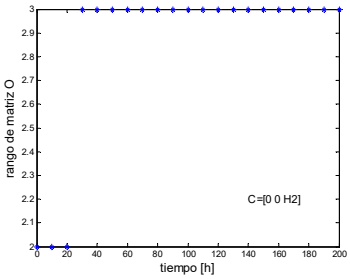


Fig. 3. Analisis de rango con el monitoreo del hidrógeno.

De los resultados se observa que es posible la inferencia de los estados no medibles a partir de la medición de H2 en prácticamente todo el tiempo de simulación. En el tiempo inicial de simulación se observa que el sistema es no observable, sin embargo, se puede asociar a los transitorios iniciales por las condiciones iniciales.

Observabilidad PBH

Con los resultados de la observabilidad de Kalman se propone la medición del hidrógeno para hacer un comparativo. Al evaluar el criterio de observabilidad de PBH se obtienen los resultados de la Fig. 4.

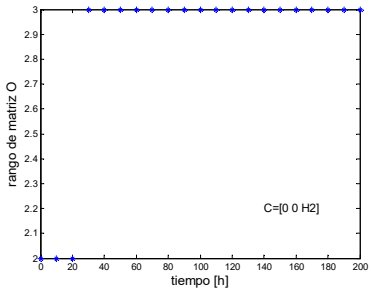


Fig. 4. Analisis de rango con el monitoreo del hidrógeno.

De los resultados obtenidos se pueden apreciar la coincidencia de los resultados en las dos metodologias.

Observabilidad con derivadas de Lie

La observabilidad a través de geometría diferencial se evalúa al calcular la matriz de observabilidad dada por la Ec. (17). Los resultados de las matrices no se presentan por claridad en la presentación y limitaciones de espacio. La Fig. 5 presenta la evaluación del rango a lo largo del tiempo de simulación.

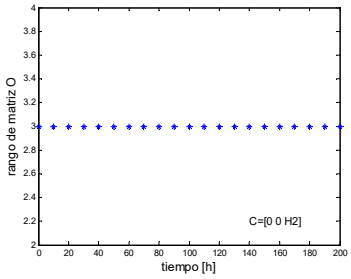
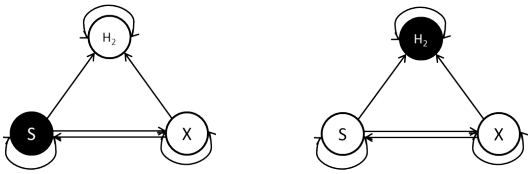


Fig. 5. Analisis de rango con el monitoreo del hidrógeno.

Se puede observar que, en este caso, el rango de observabilidad se mantiene durante todo el tiempo de integración. Es decir, los transitorios iniciales no afectan la propiedad de observabilidad.

Diagrama de Inferencia

Para este análisis se hace un comparativo de monitoreo entre los dos casos considerados. El diagrama que corresponde al sustrato (lado izquierdo) y el que corresponde al H_2 (lado derecho), con sus respectivas matrices de derivadas de Lie, se muestran en la siguiente Figura.



$$O = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ J21 & J22 & J23 \\ J31 & J32 & J33 \end{bmatrix} \qquad O = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ J21 & J22 & J23 \\ J31 & J32 & J33 \end{bmatrix}$$

En la parte izquierda se observa que el sustrato tiene relación con las dos variables involucradas. Sin embargo, en el cálculo algebraico de los componentes J, el componente J_{33} es múltiplo de J_{23} por lo que tercera columna se vuelve dependiente, con esto no se alcanza a cumplir la condición de rango completo. En la parte derecha el diagrama de inferencia muestra que el H_2 solo recibe información de los otros estados, sin pérdida de está. De esta forma, al colocar la medición en este estado, se recupera la condición de rango completo.

C. Simulación dinámica digestión anaerobia

En el caso de análisis del proceso de digestión anaerobia los valores de los parámetros se tomaron de la literatura [11]. Los valores son: $\alpha=0.8$, $\beta=0.5$, $h=0.5$, $u=0.2455$, $S_{in}=10$, $\mu_{max}=0.9$, $K_S=9$, $K_I=3$, $k=2$. Las condiciones iniciales son $S_0=3$, $X_0=3$, $P_0=0$. El punto de equilibrio que se obtiene corresponde a: $S_{eq}=4$, $X_{eq}=3.7$, $P_{eq}=3$, los cuales se tomaran de base para la evaluación de la matriz de observabilidad al equilibrio.

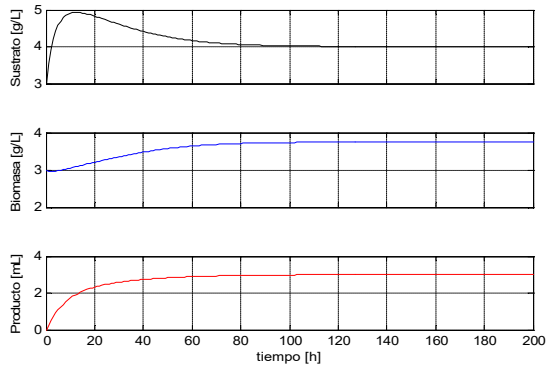


Fig. 6. Trayectoria dinámica del proceso de digestión anaerobia.

Las trayectorias dinámicas se muestran en la Fig. 6. Se observa una degradación del 60 % de la carga orgánica y una formación de biogás de 3.

D. Observabilidad digestión anaerobia

Observabilidad de Kalman

Al igual que el caso de estudio del fotofermentador se proponen dos estructuras de análisis del sistema. La primera estructura de estados medibles es C = [1 0 0], la cual nos indica la medición del sustrato.

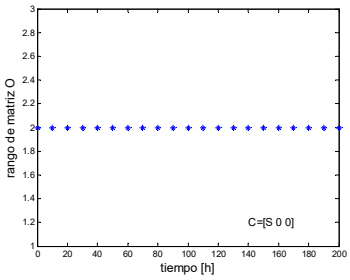


Fig. 7. Analisis de rango (Kalman) con el monitoreo del sustrato.

La Fig. 7 muestra la evolución del rango en todo el tiempo de simulación. En la Fig. 7 se observa que no se alcanza a cumplir el rango completo del sistema, por lo que se propone otra configuración de estados medidos. Una segunda configuración es la medición de biogás, i.e., C = [0 0 1]. Los resultados para este caso se muestran en la Fig. 8.

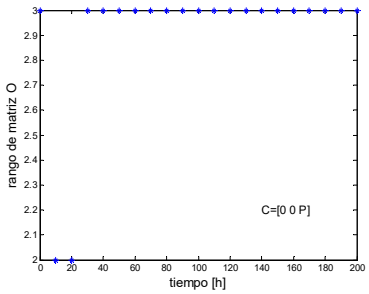


Fig. 8. Analisis de rango con el monitoreo del sustrato y producto.

Los resultados muestran un comportamiento similar al caso del foto-fermentador, es decir, inicialmente no se cumple la condición de rango debido a los transitorios iniciales. Una vez que pasa este efecto, el sistema es completamente observable.

Observabilidad PBH

Para el análisis por esta metodología se propone una estructura de la matriz de estados medidos de $C = [0\ 0\ 1]$, la cual nos indica el monitoreo del producto. Los resultados del análisis de observabilidad por PBH se muestran en la Fig. 9

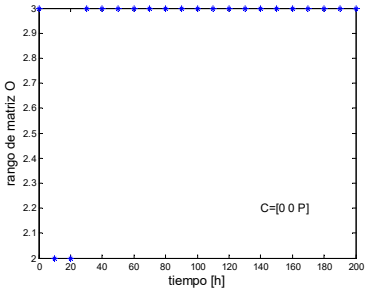


Fig. 9. Analisis de rango con el monitoreo de producto.

De los resultados de análisis de rango se observa que con la configuración propuesta se alcanza a cumplir la propiedad de rango completo y que solo hay un efecto inicial transitorio que afecta el rango completo.

Observabilidad con derivadas de Lie

Los resultados del análisis de rango de la matriz de observabilidad creada con derivadas de Lie, se presenta en la Fig. 10.

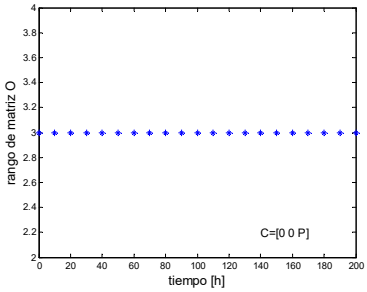
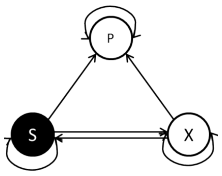


Fig. 10. Analisis de rango con el monitoreo del sustrato y producto

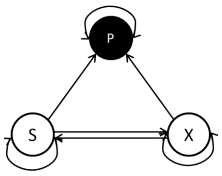
Se puede observar que con esta metodología se alcanza la propiedad de rango completo en todo el tiempo del proceso.

Diagrama de Inferencia

En este caso de estudio también se hace un comparativo entre el monitoreo del sustrato (lado izquierdo) y el monitoreo del producto obtenido (lado derecho).



$$O = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ J21 & J22 & J23 \\ J31 & J32 & J33 \end{bmatrix}$$



$$O = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ J21 & J22 & J23 \\ J31 & J32 & J33 \end{bmatrix}$$

De los diagramas de incidencia se observa que en la configuración del producto obtenido este recibe información de los estados del sistema y por lo tanto al colocar la medición en este nodo se recupera la propiedad de observabilidad.

IV. Conclusiones

En este trabajo se presentan las ideas generales de diversos enfoques de observabilidad indicando sus limitaciones y ventajas. Los análisis de observabilidad presentados se aplican en dos casos de estudio de reactores biológicos para producción de biogás y se discuten sus implicaciones. Se puede establecer que el análisis de observabilidad por geometría diferencial, en conjunto con los diagramas de inferencia, son las herramientas que proporcionan una evaluación de la observabilidad más completa para los casos de estudio.

Referencias

[1] C. Larroche, M.A. Sanroman, G. Du and A. Pandey, "Current developments in biotechnology and bioengineering", 2016, Elsevier.

[2] A. Demirbas, "Progress and recent trends in biofuels", Progress in Energy and Combustion Science 33, 2007, 1-18.

[3] P. Biechele, C. Busse, D. Solle, T. Scheper and K. Reardon, "Sensor systems for bioprocess monitoring", Engineering in Life sciences 15, 2015, 469-488.

[4] D. Dochain, "State and parameter estimation in chemical and biochemical processes: a tutorial", Journal of Process Control 13, 2013, 801-818.

[5] G. Besançon, "Nonlinear observers and applications", 2013, Berlin: Springer.

[6] K.M. Hangos, J. Bokor and G. Szederkényi, "Analysis and control of nonlinear process systems", 2013, Springer Science & Business Media.

[7] R. Luttmann, D.G. Bracewell, G. Cornelissen, K.V. Gernaey, J. Glassey, V.C. Hass, and C.F. Mandenius, "Soft sensors in bioprocessing: a status report and recommendations", Biotechnology Journal, 7, 2012, 1040-1048.

[8] Y. Y. Liu, J. J. Slotine and A. L. Barabási, "Observability of complex systems," PNAS, 2013, 2460-2465.

[9] J.M. Ali, N.H. Hoang, M.A. Hussain and D. Dochain, "Review and classification of recent observers applied in chemical process systems", Computers & Chemical Engineering 76, 2015, 27-41.

[10] P. Pérez, N. González and R. López, "Increasing the bio-hydrogen production in a continuous bioreactor via nonlinear feedback controller," International Journal of Hydrogen Energy 40, 2015, 17224-17230.

[11] L, Maillereta, O. Bernard and J-P. Steyer, "Nonlinear adaptive control for bioreactors with unknown kinetics," Automatica 40, 2004, 1379-1385.

Efecto del tamaño de partícula sobre la digestión anaerobia de residuos de frutas y verduras

G.J. Gutiérrez-García, A. Velasco-Pérez
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Veracruzana Orizaba-Córdoba
Orizaba, Veracruz, México
alvelasco@uv.mx

S.E. Vigueras-Carmona
División de Ingeniería Química y Bioquímica
Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
Ecatepec de Morelos, Estado de México, México
svigueras@tese.edu.mx

J.G. Vian-Pérez, H. Puebla
Posgrado en Ingeniería de Procesos
Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco
Ciudad de México, México
ibvianperez@gmail.com, hpuebla@azc.uam.mx

***Resumen*— En el proceso de digestión anaerobia de residuos sólidos urbanos, la hidrolisis es la etapa limitante cuando tales residuos se encuentran en forma particulada. En este trabajo se analiza el efecto del tamaño de partícula, así como su interacción con la proporción de las fracciones de lenta y rápida biodegradabilidad sobre la velocidad del proceso de digestión anaerobia de residuos de frutas y verduras. Para lo anterior, se analizaron muestras de residuos frescos y digestatos provenientes de un reactor anaerobio de flujo ascendente empacado con lecho de lodos (5, 10 y 15 días de digestión), a distintos tamaños de partícula (< 1.8, 1.8 – 500, 500 – 1000 y > 1000 µm). Las distintas muestras se sometieron a digestión anaerobia en sistemas batch, determinando la actividad metanogénica específica y la biodegradabilidad para cada condición. Se observó que la biodegradabilidad de los residuos cambia con el tiempo de digestión y que existe un efecto significativo del tamaño de partícula sobre la velocidad de degradación de los residuos de frutas y verduras.**

Keywords*— *Digestión anaerobia, Biodegradabilidad, Tamaño de partícula.

I. Introducción

En México, diariamente se producen anualmente 115 359 toneladas de Residuos Sólidos Urbanos (RSU), de las cuales el 43 % son orgánicos [1]. La deficiente disposición de la fracción orgánica de los RSU ocasiona problemas como la generación de gases de efecto invernadero y la proliferación de vectores de enfermedades. Una alternativa interesante para el tratamiento de los residuos sólidos urbanos orgánicos (RSUO) es el proceso de digestión anaerobia, cuyo producto final es un biogás con elevado contenido de metano (> 65 %) el cual se puede emplear para la cogeneración de energía en forma de calor o electricidad. Además, los residuos estabilizados (digestato) se pueden utilizar como mejoradores de suelos.

La digestión anaerobia (DA) se lleva a cabo a través de 4 etapas (hidrólisis de macromoléculas, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis) que se llevan a cabo en serie y en paralelo, y en las que intervienen distintos grupos de microorganismos, los cuales pueden ser diferenciados sobre la base de los sustratos que utilizan y los productos metabólicos finales formados. La meta de ingeniería del proceso es lograr una eficiente conversión de la materia orgánica a metano, a través del diseño de tecnologías que optimicen del metabolismo coordinado de los diferentes consorcios microbianos [2]. Por lo tanto, el diseño de los procesos anaerobios es función de las características de los sustratos, principalmente de la concentración de sólidos, la proporción de fracciones de distinta biodegradabilidad, la relación C/N y el tamaño de las partículas.

De los RSUO, los residuos de frutas y verduras (RFV) son un excelente sustrato para el proceso de digestión anaerobia por su elevado contenido de humedad (> 80 %), y contenido de materia orgánica, ya que más del 95 % de los sólidos totales (ST) son sólidos volátiles (SV). De la materia orgánica, el 75 % corresponde a azucares y hemicelulosa, 9% celulosa y 5 % lignina [3]. Además, la relación entre la demanda química de oxígeno y el contenido de nitrógeno DQO/N es de 100/4, por lo cual, no es necesaria la adición de algún cosustrato.

Debido al elevado contenido de azucares de fácil biodegradación (hemicelulosa y azúcares libres), se producen rápidamente ácidos grasos volátiles (AGV) como ácido acético, propiónico, butírico y valérico. Estos compuestos se acumulan cuando la población metanogénica no es suficiente para degradar el ácido acético que se ha generado. Lo anterior puede causar acidificación del medio de reacción (pH < 5), e inhibición de la producción de metano. Por lo tanto, se ha generalizado que la metanogénesis es la etapa limitante de la digestión anaerobia de RFV [4]. Para minimizar el efecto de la

carga orgánica sobre la estabilidad del proceso se propone la separación física de las etapas acidogénica y metanogénica. De este modo, se logra incrementar la carga orgánica aplicada de 1.06 (en sistemas por lote de una etapa) hasta 6.8 kilogramos de SV por metro cúbico por día (para sistemas de dos etapas) [5]. Sin embargo, al ser dos unidades de reacción se incrementan los costos de operación.

Por otro lado, los RFV son complejas estructuras de carbohidratos, proteínas y lípidos. Si se tiene en cuenta que la superficie del residuo es cubierta por enzimas hidrolíticas extracelulares, se puede asumir que la velocidad de hidrólisis es proporcional a la superficie disponible para esas enzimas. Por lo anterior, el tamaño de las partículas afecta la velocidad de desintegración e hidrólisis [6]. Entonces, cuando los residuos sólidos se encuentran en forma particulada, la hidrólisis es la etapa limitante del proceso anaerobio [8]. La única excepción a lo anterior son los residuos sólidos con elevado contenido de lípidos (cinéticas lentas). En general para sustratos con mayor proporción de carbohidratos y proteínas, la velocidad de hidrólisis es inversamente proporcional al diámetro [7]. Por ejemplo, para una mezcla de RSUO (con 86 % de RFV) con tamaño de partícula de 0.84 milímetros se reportó una solubilización de 28 %, y para la misma muestra, pero con tamaño de partícula de 0.36 milímetros se alcanzó una solubilización de 40 % [9]. Sin embargo, en el mismo estudio se encontró que con el menor tamaño de partícula (0.36 milímetros), surgen problemas de inhibición por acumulación de AGV.

Bajo los antecedentes anteriores, la velocidad de degradación de RFV depende de diversos factores, entre los que destacan el tamaño de partícula y la proporción de fracciones de rápida y lenta biodegradabilidad. El comprender el efecto de ambos factores permitirá establecer acciones de control sobre la etapa de hidrólisis y con ello evitar fenómenos de inhibición por la aplicación de elevadas cargas a los sistemas. En este trabajo se presenta un estudio detallado del efecto del tamaño de partícula y su interacción con la proporción de las fracciones de distinta biodegradabilidad en los residuos sobre la velocidad de producción de metano.

II. Materiales y métodos

A. Sustrato

Se utilizaron dos tipos de sustrato para analizar el efecto de cada tamaño de partícula; a) sustratos con mayor proporción de las fracciones de rápida biodegradabilidad (azúcares y hemicelulosa) y b) sustratos con mayor proporción de fracciones de lenta biodegradabilidad (fibras). Como sustratos con mayor proporción de la fracción rápidamente biodegradable se emplearon residuos frescos de frutas y verduras. Los RFV se recolectaron de un local de coctelería ubicado en Ecatepec, Estado de México. Una vez en el laboratorio, se realizó una separación por tipo de residuo y se redujo su tamaño de partícula a 1 centímetro cúbico. Los residuos separados se pesaron para obtener la fracción masa de cada tipo.

Los sustratos con mayor proporción de la fracción de lenta biodegradación fueron digestatos (con 5, 10 y 15 días de digestión) provenientes de un reactor anaerobio de flujo ascendente empacado con lecho de lodos (RAFAELL) que trata RFV [10].

Se realizó la caracterización fisicoquímica de las muestras de RFV y de los digestatos, determinando los parámetros mencionados en la Tabla 1.

B. Reducción del tamaño de partícula

En este trabajo se analizó el efecto de 4 tamaños de partícula, > 1000 micrómetros, > 500 micrómetros, > 1.8 micrómetros y < 1.8 micrómetros sobre la digestión anaerobia de RFV. Una vez obtenidas las muestras frescas de RFV y digestatos, se procedió a disminuir el tamaño de partícula. En una licuadora, se trituraron durante 5 minutos 0.2 kilogramos de RFV o digestato con 0.2 litros de agua destilada. Para separar las partículas mayores a 1000 micrómetros, la mezcla triturada se pasó a través de un tamiz de 1 milímetro de apertura, la masa retenida fue lavada con agua destilada para eliminar las partículas menores a 1000 micrómetros. Las partículas menores a 1000 micrómetros se pasaron por un tamiz con una apertura de 500 micrómetros, la masa retenida por este fue lavada con agua destilada, obteniendo el segundo tamaño de partícula, mayor a 500, pero menor a 1000 micrómetros.

Los residuos que pasan a través del tamiz con una apertura de 500 micrómetros se centrifugaron por 15 minutos a 3500 rpm. El sobrenadante que se obtuvo tiene partículas de tamaño menor a 1.8 micrómetros siendo este el tercer tamaño de partícula. El sedimento obtenido se somete a lavados con 0.27 litros de agua destilada, obteniendo al cuarto tamaño de partícula, menor a 500, pero mayor a 1.8 micrómetros. Todas las muestras obtenidas se resumen en la Tabla 2.

Tabla 1. Caracterización de las mezclas de RFV y digestatos.

Parámetro	Método de análisis	Técnica analítica
pH	NMX-AA-008-SCFI-2016	Electrometría
Conductividad	NMX-AA-093-SCFI-2000	Electrometría
Densidad de empaque	NOM-002-SCFI-2011	Gravimetría
Sólidos	NMX-AA-034-SCFI-2015	Gravimetría
DQO	NMX-AA-030-SCFI-2001	Espectrofotometría
Proteínas	Folín - Fenol	Espectrofotometría
Carbohidratos	Fenol - Ácido sulfúrico	Espectrofotometría
Fósforo	NMX-AA-029-SCFI-2001	Espectrofotometría
Azúcares reductores	Ácido dinitrosalicílico	Espectrofotometría
Nitrógeno orgánico	NMX-AA-026-SCFI-2001	Volumetría
Grasas	NMX-AA-005-SCFI-2000	Gravimetría

Tabla 2. Preparación de las muestras.

Muestra	Tamaño de partícula
Mezcla de RFV frescos	> 1000 µm > 500 µm > 1.8 µm < 1.8 µm
Digestato 1 con 5 días de digestión	> 1000 µm > 500 µm > 1.8 µm < 1.8 µm
Digestato 2 con 10 días de digestión	> 1000 µm > 500 µm > 1.8 µm < 1.8 µm
Digestato 3 con 15	> 1000 µm

días de digestión	> 500 µm
	> 1.8 µm
	< 1.8 µm

C. Activación del inóculo

El inóculo fue obtenido de un reactor anaerobio de flujo ascendente que es alimentado con lixiviados de RFV con una carga orgánica de 3 kilogramos de DQO por metro cúbico por día. La activación del inóculo consistió en alimentar sucesivamente el lodo con medio RAMM (por sus acrónimos en inglés Revised Anaerobic Mineral Medium) hasta que se logró una actividad metanogénica específica AME de 0.6 kilogramos de DQO por kilogramo de sólidos suspendidos volátiles por día.

La AME se determina en reactores de 120 mL. Se inocula lodo (2.5 kg de sólidos suspendidos volátiles por metro cúbico) a 80 mL de medio RAMM con acetato de sodio como fuente de carbono a una concentración de 4 kg de DQO por metro cúbico. El ensayo se lleva a cabo durante 7 días [11]. El metano generado se cuantifica midiendo el volumen desplazado de una solución de KOH 1.5 %, contenida en un tubo tipo Mariotte. La AME se calcula con la ecuación (1).

$$AME = R/(FC \cdot V \cdot SSV) \quad (1)$$

Donde AME es la actividad metanogénica específica (kilogramos de DQO por kilogramo de sólidos suspendidos volátiles por día), R es la pendiente de la curva de metano acumulado contra tiempo (mililitros de metano por día), FC es el factor de conversión (418 litros de metano por kilogramo de DQO), V es el volumen de reacción (mililitros) y SSV es la concentración de sólidos suspendidos volátiles.

D. Biodegradabilidad anaerobia

Una vez obtenidas las muestras de los 4 tamaños de partícula de los RFV frescos y de los tres digestatos, se procedió a determinar la biodegradabilidad anaerobia [11]. El experimento consistió en preparar por triplicado reactores con 0.08 litros de medio RAMM sin fuente de carbono. A cada reactor se agregó una masa de RFV o digestato de un determinado tamaño de partícula para tener una concentración 4 kilogramos de DQO por metro cúbico. Además, se agregó a cada reactor 0.5 gramos de bicarbonato de sodio por cada gramo de DQO. Todos los reactores se inocularon con lodo anaerobio previamente activado (0.6 kilogramos de DQO por kilogramo de SSV por día) para obtener una concentración de 2.5 kilogramos de SSV por metro cúbico. También se preparó un testigo sin inóculo para conocer la actividad de los microorganismos presentes en el sustrato.

Los reactores se cerraron herméticamente, se colocaron en una incubadora a 35 °C durante 7 días y diariamente se midió el volumen de metano producido utilizando un tubo tipo Mariotte. Con los datos obtenidos, se determinó la velocidad de producción de metano (R), que también es útil para conocer la actividad metanogénica en cada ensayo. Al inicio y al final de todos los ensayos se determina la concentración de DQO soluble y AGV.

El porcentaje de biodegradabilidad (%BD) se calculó utilizando la ecuación (2).

$$\%BD = \%A + \%Células \quad (2)$$

Donde %A (ecuación 3) es el porcentaje de DQO transformado a metano (ecuación 4) y a AGV (ecuación 5), %Células es el porcentaje de DQO que utilizan los microorganismos para crecer (ecuación 6).

$$\%A = \%M + \%AGV \quad (3)$$

$$\%M = DQO_{CH4}/DQO_i \quad (4)$$

$$\%AGV = DQO_{AGV}/DQO_i \quad (5)$$

$$\%Células = [\%A/(1-0.196)-\%A]+[\%M/(1-0.028)-\%M] \quad (6)$$

En donde 0.196 es el coeficiente de rendimiento celular de bacterias acidogénicas y 0.028 el coeficiente de rendimiento de arqueas metanogénicas, ambos coeficientes expresados en kilogramo de DQOcélulas/ kilogramo de DQO consumida.

E. Análisis estadístico

Para analizar el efecto de los tamaños de partícula sobre la velocidad de producción de metano y sobre la biodegradabilidad anaerobia de RFV y digestatos se realizaron análisis de varianza. Cuando se encontró desigualdad de medias se procedió a realizar la prueba de igualdad de pares de medias de Tukey para identificar aquellas que fueran estadísticamente iguales. Las pruebas se llevaron a cabo con un nivel de significancia (α) de 0.05. El análisis estadístico se llevó a cabo en el software Minitab.

III. Resultados

A. Caracterización fisicoquímica de sustratos

La composición de los residuos que se utilizaron para evaluar la biodegradabilidad de RFV se muestra en la Tabla 3, esta información es importante para explicar la variabilidad de las características fisicoquímicas entre las dos muestras de RFV.

En la Tabla 4 se presenta la caracterización fisicoquímica de las dos muestras de RFV y de los tres digestatos anaerobios. Los valores de los parámetros están dentro del intervalo reportado por estudios previos para mezclas de RFV [12].

Tabla 3. Composición de las mezclas de RFV.

Tipo de residuo	Mezcla RFV I	Mezcla RFV II
Betabel	0.06	0.04
Hojas de rábano	0.05	0.00
Jícama	0.28	0.03
Limón	0.02	0.00
Mango Melón	0.00	0.17
Naranja	0.00	0.08
Papaya	0.00	0.10

Pepino	0.38	0.21
Piña	0.06	0.04
Sandía	0.00	0.16
Zanahoria	0.16	0.18
Total	**1.00**	**1.00**

kilogramos de DQO por kilogramo de SSV por día. En total se utilizaron 44 ensayos (Tabla 2, se utilizaron 2 muestras diferentes de RFV con fines de comparación). Al realizar el análisis de varianza, no se observó diferencia significativa en la AME inicial para todos los ensayos, puesto que se cumplió que

Tabla 4. Caracterización fisicoquímica de las mezclas de RFV y de los digestatos.

Parámetro	Unidad	Mezclas de RFV		Digestatos		
		I	II	I (5 días)	II (10 días)	III (15 días)
pH		5	6	5.1	7	7
Conductividad	$S.m^{-1}$	0.01604	0.03414	0.0175	0.0134	0.0188
Humedad	%	91.5	89.4	91	88	91
Sólidos totales ST	$kg.kg^{-1}$ residuo	0.085	0.11	0.093	0.118	0.088
Sólidos fijos SF	$kg.kg^{-1}$ residuo	0.010	0.01	0.049	0.007	0.010
Sólidos volátiles SV	$kg.kg^{-1}$ residuo	0.074	0.10	0.088	0.111	0.078
DQO	$kg.kg^{-1}$ ST	0.813	0.890	1.18	1.15	0.83
DQO	$kg.kg^{-1}$ SV	0.713	0.830	1.12	1.08	0.74
Carbohidratos	$kg.kg^{-1}$ ST	0.435	0.627	0.231	0.520	0.280
Proteínas	$kg.kg^{-1}$ ST	0.149	0.137	0.094	0.190	0.130
Fósforo	$kg.kg^{-1}$ ST	3	6	2.91	9	3
Nitrógeno	$kg.kg^{-1}$ ST	19	10	27	37	38
Densidad de empaque	$kg.m^{-3}$	802	800	950	1116	802
Azúcares reductores	$kg.kg^{-1}$ ST	0.360	0.503	0.040	0.027	0.057
Grasas	$kg.kg^{-1}$ ST	0.024	0.033	0.120	0.113	0.096
DQO:N:P		350:8.3:1.4	350:3.8:2.4	350:8:0.9	350:11.3:2.8	350:15.9:1.4

Se puede observar que las mezclas son residuos ricos en carbohidratos (43.5 y 47 %). La relación C: N: P es un parámetro utilizado para caracterizar el balance de nutrientes y generalmente se estima por la relación DQO: N: P. El valor óptimo es 350:5:1 cuando se realiza la digestión anaerobia de residuos ricos en ácidos grasos y carbohidratos [2]. Para las muestras de RFV se tiene que la relación de nutrientes es balanceada ya que se aproxima al óptimo.

Por otro lado, la composición del digestato depende de la composición de los residuos digeridos, la fuente de inóculo y las condiciones operativas de la DA. En la Tabla 4, para los digestatos de 10 y 15 días de tiempo de retención de sólidos TRS, se puede notar un pH neutro, causado por la degradación de AGV y producción de NH3 durante el proceso, así como por la adición de bicarbonatos para controlar el pH y la capacidad amortiguadora del RAFAELL. En el digestato de 5 días de TRS, se observa un pH ácido, vinculado con la digestión incompleta de los AGV y la materia orgánica presente en los RFV. Durante la DA, la DQO y los SV disminuyen a través de la conversión de los compuestos orgánicos de carbono hacia CH_4. El contenido de nitrógeno y fosforo están en el intervalo reportado para digestatos anaerobios [13].

B. Activación del inóculo

Las condiciones experimentales bajo las cuales se realizan las pruebas de digestión anaerobia son importantes para generar datos susceptibles de ser comparados o utilizados para modelado del proceso anaerobio. La variabilidad de los valores de parámetros operacionales y cinéticos es consecuencia de la variedad de condiciones experimentales a las que se llevan los distintos estudios [14]. Por lo anterior, se evaluó el inóculo inicial para todos los reactores que se utilizaron en los ensayos, obteniendo un valor promedio de AME de 1.23 ± 0.36

el valor de $F_{calculada} = 0.26$ fue menor a $F_{0.05,3,36} = 2.84$. Este resultado es importante debido a que da certeza que los cambios observados entre cada ensayo solo son explicados por los cambios en las variables independientes y no por la calidad del inóculo en cada reactor.

C. Biodegradabilidad anaerobia de mezclas de RFV a distintos tamaños de partícula

Al realizar las pruebas de biodegradabilidad anaerobia de las 2 muestras de RFV se obtuvo una velocidad de producción de metano de 35 y 44 mililitros por día. Los resultados de la AME y biodegradabilidad de los RFV se muestran en la Tabla 5. Realizando el análisis de varianza de las AME y biodegradabilidad para las dos mezclas, se obtuvieron valores de $F_{calculado}$ en el intervalo de 0.01 – 6.25, que al contrastarse con el valor crítico $F_{0.5,\ 1,\ 3} = 10.13$, proporcionan evidencia estadística para asumir que la composición de las mezclas no tiene efecto sobre la AME ni la biodegradabilidad. Por lo tanto, tampoco influirá sobre las características de los digestatos.

Sin embargo, el análisis de varianza del efecto del tamaño de partícula sobre la AME y biodegradabilidad revelan que si existe un efecto significativo de este factor; con $F_{calculada}$ de 34.03 y 17.08 que son mayores a $F_{0.5,3,16} = 3.24$. Con la prueba de Tukey (Fig. 1) se determinó que las medias de AME para tamaños >500 y > 1000 micrómetros son las únicas que son estadísticamente iguales. En cuanto a biodegradabilidad, no hay diferencia significativamente entre la biodegradabilidad de los RFV tanto para los pares <1.8 - >1000 y >500 - >1000, que son los que presentan una biodegradabilidad cercana al 100 %.

D. Biodegradabilidad anaerobia de digestatos a distintos tamaños de partícula

La actividad metanogénica para los diferentes digestatos y diferentes tiempos de digestión se muestran en la Tabla 6, se observa que, para tamaños de partículas más pequeños, <1.8 micrómetros, la actividad metanogénica presenta los mayores valores.

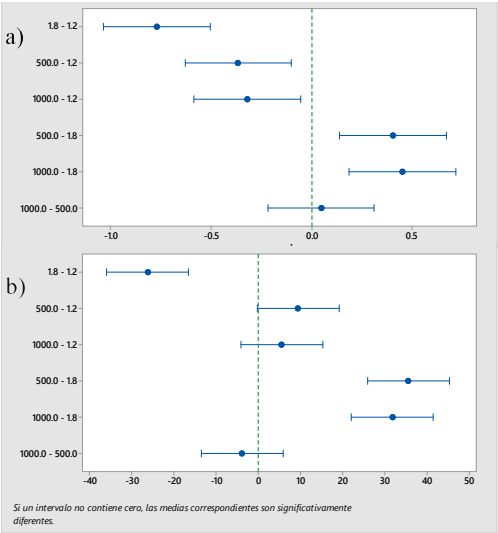


Fig. 1. Intervalos de confianza simultaneos de Tukey con α = 0.1, para a) AME y b) biodegradabilidad de muestras de RFV a distintos tamaños de partícula.

Sin embargo, la AME disminuyó hasta un 60 % con respecto a las mezclas de RFV, este comportamiento concuerda con la idea de que los sustratos de fácil biodegradación son consumidos en tiempos cortos, y las fracciones lignocelulósicas se degradan más lentamente y después del consumo de los monómeros y dímeros de azúcar.

En tanto, los niveles de biodegradabilidad disminuyen hasta un 23 % para los tamaños de partícula mayores a 1.8 micrómetros. Al realizar el análisis estadístico tanto para AME como para biodegradabilidad, se halló diferencia significativa entre las medias para distintos digestatos. Sin embargo, no es el mismo comportamiento para todos los tamaños de partícula. Respecto a la AME, teniendo en cuenta un valor de $F_{crítico}$ = 5.79, se observa diferencia significativa solo para el tamaño de partícula >1000 micrómetros ($F_{calculada}$ = 20.49), en tanto que para biodegradabilidad los tamaños de partícula >1000 micrómetros ($F_{calculada}$ = 15.45) y <1.8 micrómetros ($F_{calculada}$ = 9.19) son los que muestran diferencia significativa.

Tabla 5. Biodegradabilidad para dos mezclas de RFV.

Tamaño de partícula (µm)	AME (g $DQO_{CH4}.g^{-1}$ $SSV.d^{-1}$)		Biodegradabilidad (%)	
	I	II	I	II
> 1000	1.04	0.73	82	100
	0.79	0.70	99	100
	0.88	-	100	-
>500	0.80	0.76	100	100
	0.75	0.78	100	100
	0.82	-	100	-
>1.8	0.59	0.20	63	71
	0.63	0.25	71	57
	0.22	-	60	-
<1.8	0.92	1.29	92	81
	1.21	1.40	100	88
	0.92	-	92	-

Tabla 6. AME y biodegradabilidad de los distintos digestatos.

Tamaño de Partícula	Tiempo de digestión (días)					
	5		10		15	
	A*	B**	A	B	A	B
> 1000 µm	0.09	31	0.16	30	0.06	26
	0.12	37	0.19	37	0.07	27
	0.08	24	0.22	44	-	-
> 500 µm	0.10	25	0.10	16	0.09	23
	0.10	21	0.08	13	0.11	26
	0.09	23	0.10	17	-	-
> 1.8 µm	0.12	39	0.19	45	0.14	35
	0.11	30	0.19	41	0.11	28
	0.16	44	0.16	35	-	-
< 1.8 µm	0.43	51	0.18	91	0.20	61
	0.40	55	0.19	95	0.20	66
	0.22	38	0.13	69	-	-

* AME (g $DQO_{CH4}.g^{-1}$ $SSV.d^{-1}$). ** Biodegradabilidad (%).

A continuación (Fig. 2) se muestra la producción acumulada de metano durante los ensayos de biodegradabilidad para las 4 muestras a los 4 distintos tamaños de partícula.

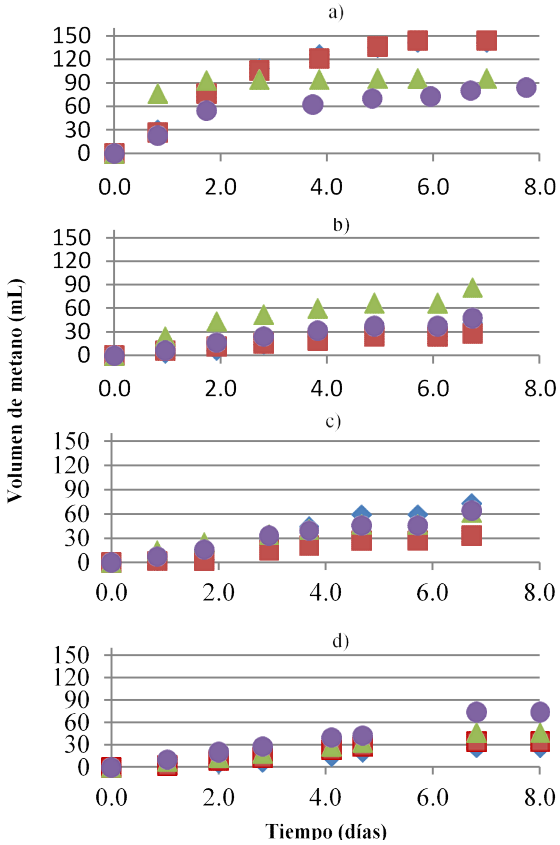


Fig. 2. Metano acumulado para las pruebas de biodegradabilidad a distintos tiempos de digestión del RFV, **a** cero días, **b** 5 días, **c** 10 días, **d** 15 días y a distintos tamaños de partícula >1 mm (♦), >500 µm (■), >1.8 µm (●), <1.8 µm (▲)..

Se observa una menor velocidad de producción de metano en los ensayos donde el tamaño de partícula es <1.8 y < 500 micrómetros y sin digerir (Fig. 2A), lo que puede asociarse a una mayor acumulación de AGV. Esta acumulación se debe a la mayor disponibilidad de los sustratos, pues se observa una disminución en la producción de metano después del día 2 de digestión. En contraste cuando el RVF está parcialmente digerido (digestato 5 d) es con un tamaño de partícula <1.8 el que presenta la mayor producción de metano (Fig. 2B). Por otra parte, para los RFV más digeridos, digestato de 10 y 15 días, no hay diferencia entre los diferentes tiempos de partícula.

IV. Conclusiones

En este trabajo se presenta un estudio detallado del efecto del tamaño de partículas de RFV sobre su biodegradabilidad. Los resultados muestran que no existe un efecto significativo, lo que implica que para este tipo de mezclas se pueden obtener resultados similares, independientemente de su composición. Esto es importante, ya que las conclusiones reportadas sobre la digestión anaerobia de mezclas de RFV pueden tomarse como base para el diseño y operación de reactores. Los resultados obtenidos muestran que la biodegradabilidad de los RFV cambia significativamente con el tiempo de digestión y que el tamaño de la partícula tiene un efecto significativo sobre la velocidad de biodegradabilidad. Por otro lado, también se observó que durante la digestión anaerobia de RFV, los sustratos de fácil biodegradabilidad son consumidos en los primeros 2 días de digestión y se va modificando su biodegradabilidad con el tiempo de digestión. Lo anterior permite generar estrategias de tratamiento más eficientes, como la separación de las fracciones de fácil biodegradabilidad e irlas dosificando en función de la alcalinidad generada en el reactor.

V. Referencias

[1] SEMARNAT, 2017. Indicadores Básicos del Desempeño Ambiental – Residuos Sólidos.

[2] Montalvo S., y Guerrero, L. (2003). Tratamiento anaerobio de residuos. Valparaiso. Universidad Técnica Federico Santa María.

[3] Edwiges T., Frare L., Mayer B., Lins L., Mi Triolo L., Flotats X., and de Mendonca Cosca M.S.S. (2018). Influence of chemical composition on biochemical methane potential of fruit and vegetable waste. Waste Management. 71, 618-625.

[4] Ji C., Kong C.X., Mei Z.L., Li J. (2017). A review of the anaerobic digestion of fruit and vegetable waste. Applied Biochemistry and Biotechnology. 183, 906-922.

[5] Bouallagui H., Touhami Y., Ben Cheikh R., and Hamdi M. (2005). Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. Process Biochemistry. 40, 989-995.

[6] Hobson P.N. (1987). A model of some aspects of microbial degradation of particulate substrate. Journal of Fermentation Technology. 65, 431-439.

[7] Christ O., Wilderer P.A., Angerhhofer R., and Faultisch A. (2000). Mathematical modeling of the hydrolysis of anaerobic processes. Water Science & Technology. 41, 61-67.

[8] Veeken B.A., Hamelers B. (1999) Effect of temperature om hydrolysis rate of selected biowise components. Bioresource Technology. 69, 249-254.

[9] Izumi K., Okishio Y., Nagao N., Niwa C., Yamamoto S., & Toda T. (2010) Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste. International Biodeterioration & Biodegradation. 64, 601-608.

[10] Vian J.G. (2014). Producción de metano a partir de residuos sólidos urbanos orgánicos vegetales. Tesis de maestría. Universidad Veracruzana. Orizaba, Veracruz.

[11] Field J., Sierra R., & Lettinga G. (1986). Ensayos anaerobios, Process of Wastewater Anaerobic Treatment. Valladolid, Spain.

[12] Montes M.M., Vigueras S.E., Pérez J., Zafra G., Velasco A., & Chang C. (2019). Two-stage anaerobic digestión of fruit and vegetable wastes. Journal of Biotech Research. 10, 29-37.

[13] Monlau F., Sambusiti C., Ficara E., Aboulkas A., Barakat A., & Carrere H. (2015). New opportunities for agricultural digestate valorization: current situation and perspectives. Energy and Environmental Sciences. 8, 2600-2621.

[14] Donoso A., Mailier J., Martin C., Rodriguez J., Aceves C.A., Vande Wouwer A. (2011). Model selection, identification and validation in Anaerobic digestion: a review. Water Research. 45, 5347-5364.

LA ACADEMIA MEXICANA DE ENERGÍA A. C. ES UNA ASOCIACIÓN CIVIL SIN FINES DE LUCRO, CONSTITUIDA LEGALMENTE A PARTIR DEL 16 DE ENERO DE 2015, EN LOS TÉRMINOS DE LOS ARTÍCULOS 2,670 A 2,686 DEL CÓDIGO CIVIL DEL DISTRITO FEDERAL.

MEMORÍA DEL CONGRESO INTERNACIONAL DE ENERGÍA 2019, REALIZADO EN LA CIUDAD DE MORELIA MICHOACÁN, MÉXICO, DEL 9 AL 13 DE SEPTIEMBRE DE 2019.