

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

No.4

Enero 2020-Diciembre 2021

Publicación bianual

**La energía sustentable como base de la reactivación  
económica después de la pandemia**



**Academia Mexicana de Energía, A.C.**



**MEMORIAS DEL CONGRESO INTERNACIONAL DE ENERGÍA DE LA ACADEMIA MEXICANA DE ENERGÍA.** Núm. 4, enero 2020-diciembre 2021, 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](mailto: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 2021 (CIE 2021)/  
INTERNATIONAL ENERGY CONFERENCE 2021 (IEC 2021)

# Congreso Internacional de Energía 2021 International Energy Conference 2021

## Memorias de la Conferencia Conference Proceedings

*“La Energía sustentable como base de la reactivación económica  
después de la pandemia”*

*“Sustainable Energy as a platform for post-pandemic economic  
recovery”*

20 - 24 September/Septiembre 2021

Santiago de Queretaro, Querétaro

(online/ en línea)



Academia Mexicana de Energía, A.C.



CONGRESO INTERNACIONAL DE ENERGÍA 2021 (CIE 2021)/  
INTERNATIONAL ENERGY CONFERENCE 2021 (IEC 2021)

## Instituciones Organizadoras



**ACADEMIA MEXICANA DE ENERGÍA, A. C.**

### **PRESIDENTE**

José Antonio Colín Luna  
Universidad Autónoma Metropolitana- Azcapotzalco

### **VICEPRESIDENTE**

Rubén Vázquez Medina  
Instituto Politécnico Nacional, CICATA Querétaro

### **SECRETARIA**

Rocío Sánchez Pérez  
Instituto Politécnico Nacional, CMPL

### **TESORERO**

Héctor Hugo León Santiesteban  
Universidad Autónoma Metropolitana- Azcapotzalco

### **VOCAL DE COMISIONES DE ESPECIALIDAD**

Carlos Omar Castillo Araiza  
Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa

### **VOCAL DE COMUNICACIÓN**

Camilo Arancibia Bulnes  
Instituto de Energías Renovables -UNAM

### **VOCAL DE DELEGACIONES Y REPRESENTACIONES REGIONALES**

Julio César García Martínez  
Instituto Politécnico Nacional, ENCB.

### **VOCAL DE EVENTOS TÉCNICOS**

Héctor Puebla Núñez  
Universidad Autónoma Metropolitana- Azcapotzalco

### **VOCAL DE RELACIONES INSTITUCIONALES**

Leo Alvarado Perea  
Universidad Autónoma de Zacatecas

## **INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

### **DIRECTOR GENERAL**

Arturo Reyes Sandoval

### **SECRETARIA GENERAL**

Juan Manuel Cantú Vázquez

### **SECRETARIO ACADÉMICO**

David Jaramillo Viguera

### **SECRETARIO DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

Heberto Antonio Marcelino Balmori  
Ramírez

### **CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA UNIDAD QUERÉTARO**

#### **Director**

Juan Bautista Hurtado Ramos

### **Subdirectora Académica**

Marlenne Gómez Ramírez



Academia Mexicana de Energía, A.C.



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**

**RECTOR GENERAL**

José Antonio de los Reyes Heredia

**SECRETARIO GENERAL**

NORMA RONDERO LÓPEZ

**UNIDAD AZCAPOTZALCO**

**Rector**

Oscar Lozano Carrillo

**Secretaria**

Yadira Zavala Osorio

**Directora la de División de Ciencias Básicas e  
Ingeniería en UAM-AZC**

Teresa Merchand Hernández

**UNIDAD CUAJIMALPA**

**Rector**

Octavio Mercado González

**Secretario**

Gerardo Francisco Kloss Fernández del Castillo

**UNIDAD IZTAPALAPA**

**Rector**

Rodrigo Díaz Cruz

**Secretaria**

Andrés Francisco Estrada Alexanders

**UNIDAD LERMA**

**Rector**

José Mariano García Garibay

**Secretario**

Darío Guaycochea Guglielmi

**UNIDAD XOCHIMILCO**

**Rector**

Fernando de León González

**Secretario**

Mario Alejandro Carrillo Luvianos

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES UNAM**

**DIRECTORA**

Marina Elizabeth Rincón González

**SECRETARIO ACADÉMICO**

Miguel Robles Pérez

**SECRETARIA ADMINISTRATIVA**

Beatriz Olvera Rodríguez

**SECRETARIO TÉCNICO**

Francisco Javier Rojas Menéndez

**SECRETARIA DE GESTIÓN TECNOLÓGICA Karla G.**

Cedano Villavicencio

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ZACATECAS**

**RECTOR**

Rubén Ibarra Reyes

**SECRETARIO GENERAL**

Ángel Román Gutiérrez

**SECRETARIO ACADÉMICO**

Hans Hiram Pacheco García





## Palabras de Bienvenida

*“La Energía sustentable como base de la reactivación económica después de la pandemia”*

Estimados participantes al 4° Congreso Internacional de Energía 2021/4<sup>th</sup> International Energy Conference 2021 (CIE 2021/IEC 2021) a nombre de la Academia Mexicana de Energía A.C. (AMEXEN), les damos la más cordial bienvenida a nuestro evento bianual, el cual, a pesar de las circunstancias sanitarias por la pandemia generada por la COVID-19, no quisimos dejarlo pasar y continuar con nuestro trabajo de difusión de la ciencia en temáticas relacionadas con la eficiencia, aprovechamiento, políticas públicas y desarrollo de nuevos procesos tecnológicos de las diversas formas de energía renovables o no-renovables.

En la AMEXEN estamos convencidos que hoy, más que nunca, es necesario propiciar la discusión e intercambio de ideas para emplear fuentes de energía más limpias y sustentables para beneficio de la sociedad. La actual contingencia sanitaria nos ha hecho reflexionar sobre la importancia de seguir creando espacios de dialogo sobre la generación de procesos energéticos menos contaminantes y amigables con el medio ambiente.

Para la AMEXEN, la actual emergencia sanitaria, no fue un obstáculo para continuar con su labor primordial. Por el contrario, esta situación nos orilló a experimentar con formas de comunicación a distancia virtuales más efectivas, propiciando el acercamiento con los principales actores involucrados en el desarrollo de nuevos procesos de transformación de la energía o de nuevas políticas públicas en materia de energía.

En efecto durante el 2020, en la AMEXEN llevamos a cabo el *1er Ciclo de Seminarios Virtuales* con la participación de renombrados investigadores de prestigiosos Centros de Investigación (CI): el Instituto de Energías Renovables (IER) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), el Centro Mexicano para la Producción más Limpia (CMP+L) del Instituto Politécnico Nacional (IPN) y el Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA) Unidad Queretaro del IPN, entre otros. También tuvimos la participación de investigadores reconocidos provenientes de Instituciones de Educación Superior (IES) nacionales como la UNAM, la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM), el IPN, la Universidad Veracruzana (UV) y la Universidad Autónoma de Zacatecas (UAZ), entre otras. Además, contamos con la participación de investigadores reconocidos, provenientes de Instituciones internacionales como la Universidad de Waterloo en Canadá y el RIKEN Center for Emergent Matter Science (CEMS) en Wako, Japón. La propuesta del *1er Ciclo de Seminarios Virtuales* fue bien aceptada por los miembros de la AMEXEN, así como por la comunidad académica de las IES, los CI's y público en general participante. Esto nos motivó para que desde la AMEXEN se pudiera seguir generando más foros de discusión y por ello, casi al final del año, organizamos la Primera Mesa de Debate denominada “México: Modelos Energéticos convenientes para cumplir con la agenda Energética 2030. Los acuerdos de París”. En esta mesa contamos con la participación de los 8 ponentes que también participaron en el *1er Ciclo de Seminarios Virtuales*. La aceptación y los resultados de estas actividades nos estimuló y fue así como en el 2021 organizamos el 2° Ciclo de Seminarios Virtuales. Estos eventos han generado cerca de 5000 visualizaciones en el canal de youtube<sup>MX</sup> de la Academia en menos de un año de haberse realizado.



Con estas experiencias, en el CIE 2021/IEC 2021 hemos preparado un programa Científico-Cultural de la misma calidad que los realizados en las tres ediciones pasadas. Gracias al apoyo de la UAM, la UNAM, el IPN y la UAZ, este evento se lleva a cabo teniendo como sede al CICATA unidad Querétaro del IPN, quienes fungen como los organizadores locales del evento. El programa incluye 5 Talleres, 6 Conferencias Magistrales de prestigiados investigadores nacionales e internacionales y más de 100 ponencias en modalidad oral y poster. Adicionalmente, el programa incluye recorridos virtuales a través de la Ciudad de Querétaro y, como en ediciones anteriores del CIE/IEC, también se ha incluido un concierto en vivo, transmitido virtualmente a través de la plataforma del Congreso. Para la inauguración del CIE 2021/IEC 2021, tendremos salas grupales cuya finalidad es platicar con los participantes del evento para propiciar el intercambio de ideas y experiencias en temáticas de la energía.

Cabe destacar que las conferencias magistrales en el CIE 2021/IEC 2021 estarán a cargo de plenaristas de nivel internacional como el Dr. Oliver Matthias Probst Oleszewski del Instituto Tecnológico de Estudios Superiores de Monterrey (México), el Dr. Andreas Seidel-Morgenstern del Instituto Max Planck (Alemania), la Dra. Karla Graciela Cedano Villavicencio del Instituto de Energías Renovables de la UNAM (México), el Dr. Anibal Figueroa Castrejón de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco (México), el Dr. Jesús Antonio del Río Portilla del Instituto de Energías Renovables de la UNAM (México) y el Dr. Hugo de Lasa de Western University (Canadá), Miembro Honorario de esta Academia.

Por si todo esto fuera poco, adicionalmente a las Memorias del Congreso, la AMEXEN gestionó un número especial con la *International Journal of Chemical Reactor Engineering* (ISSN-print: 1687-806X, ISSN-online: 1687-8078, DOI: 10.1155/8293) y con nuestra reciente creación la revista *Energy. Science, Technology, and Management* resultado de un esfuerzo conjunto de miembros de la AMEXEN para publicar en ellas los trabajos sobresalientes que se hayan presentado en el CIE 2021/IEC 2021. El proceso de selección y arbitraje de trabajos estará a cargo del Comité Científico y se llevará a cabo a partir de una atenta invitación a los autores, por lo que recomendamos estar al tanto de nuestros avisos.

Así pues, esperamos que el CIE 2021/IEC 2021 sea una experiencia agradable, inolvidable y provechosa para todos, y sea un evento que cumpla con el objetivo de seguir promoviendo los avances en las temáticas de la energía, fundamental para nuestro país, sobre todo en esta etapa de recuperación económica después de la pandemia.

¡Sean todos Bienvenidos!

Atentamente

Dr. José Antonio Colín Luna  
Presidente de la Academia Mexicana de  
Energía A.C.

Dr. Rubén Vázquez Medina  
Vice-presidente de la Academia Mexicana de  
Energía A.C.



## Chairman's Welcome

*“Sustainable energy as a platform for post-pandemic economic recovery”*

Dear assistants of the 4th International Energy Congress 2021/4th International Energy Conference 2021 (CIE 2021 / IEC 2021), on behalf of the Academia Mexicana de Energía A.C. (AMEXEN), we warmly welcome you to our biannual event, which, despite the health circumstances caused by the pandemic generated by COVID-19, we did not want to let it pass and continue with our work to disseminate science on issues related to the efficiency, use, public policies and development of new technological processes of the various forms of renewable or non-renewable energy.

At AMEXEN we are convinced that today, more than ever, it is necessary to promote discussion and exchange of ideas to use cleaner and more sustainable energy sources for the benefit of society. The current health contingency has made us reflect on the importance of continuing to create spaces for dialogue on the generation of less polluting and environmentally friendly energy processes.

For AMEXEN, the current health emergency was not an obstacle to continue with its primary work. On the contrary, this situation led us to experiment with more effective forms of virtual distance communication, fostering rapprochement with the main actors involved in the development of new energy transformation processes or new public energy policies.

Indeed, during 2020, at AMEXEN we carried out the 1st Cycle of Virtual Seminars with the participation of renowned researchers from prestigious Research Centers (CI): the Renewable Energy Institute (IER) of the National Autonomous University of Mexico (UNAM ), the Mexican Petroleum Institute (IMP), the Mexican Center for Cleaner Production (CMP + L) of the National Polytechnic Institute (IPN) and the Center for Research in Applied Science and Advanced Technology (CICATA), the Queretaro Unit of the IPN, among others. We also had the participation of recognized researchers from national Higher Education Institutions (IES) such as UNAM, the Metropolitan Autonomous University (UAM), the IPN, the Veracruzana University (UV) and the Autonomous University of Zacatecas (UAZ), among others. . In addition, we have the participation of recognized researchers from international institutions such as the University of Waterloo in Canada and the RIKEN Center for Emergent Matter Science (CEMS) in Wako, Japan. The proposal for the 1st Cycle of Virtual Seminars was well accepted by the members of AMEXEN, as well as by the academic community of the IES, the IC's and the participating of all public. This motivated us so that AMEXEN could continue to generate more discussion forums and for this reason, almost at the end of the year, we organized the First Discussion Board called “Mexico: Convenient Energy Models to comply with the 2030 Energy Agenda. Paris”. In this forum we have the participation of the 8 speakers who also participated in the 1st Cycle of Virtual Seminars. The acceptance and results of these activities stimulated us and that is how in 2021 we



organized the 2nd Cycle of Virtual Seminars. These events have generated nearly 5000 views on the Academy's youtubeMX channel in less than a year after they were held.

With these experiences, at CIE 2021 / IEC 2021 we have prepared a Scientific-Cultural program of the same quality as those carried out in the past three editions. Thanks to the support of the UAM, the UNAM, the IPN and the UAZ, this event is carried out with the CICATA unit Querétaro of the IPN as its headquarters, who serve as the local organizers of the event. The program includes 5 Workshops, 6 Master Conferences of prestigious national and international researchers and more than 100 presentations in oral and poster modality. Additionally, the program includes virtual tours through the City of Querétaro and, as in previous editions of the CIE / IEC, a live concert has also been included, transmitted virtually through the Congress platform. For the inauguration of the CIE 2021 / IEC 2021, we will have group rooms whose purpose is to talk with the participants of the event to promote the exchange of ideas and experiences on energy issues.

It should be noted that the keynote lectures at the CIE 2021 / IEC 2021 will be given by international speakers such as Dr. Oliver Matthias Probst Oleszewski from the Instituto Tecnológico de Estudios Superiores de Monterrey (Mexico), Dr. Andreas Seidel-Morgenstern from the Instituto Max Planck (Germany), Dr. Karla Graciela Cedano Villavicencio of the Institute of Renewable Energies of UNAM (Mexico), Dr. Anibal Figueroa Castrejón of the Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco (Mexico), Dr. Jesús Antonio del Río Portilla of the Institute of Renewable Energies of the UNAM (Mexico) and Dr. Hugo de Lasa from Western University (Canada), Honorary Member of this Academy.

As if all this were not enough, in addition to the Proceedings of the Congress, AMEXEN managed a special issue with the International Journal of Chemical Reactor Engineering (ISSN-print: 1687-806X, ISSN-online: 1687-8078, DOI: 10.1155 / 8293 ) and with our recently created Energy magazine. Science, Technology, and Management, the result of a joint effort by members of AMEXEN to publish in them the outstanding works that have been presented at the CIE 2021 / IEC 2021. The process of selection and arbitration of works will be in charge of the Scientific Committee, and It will be carried out from a careful invitation to the authors, so we recommend being aware of our notices.

Therefore, we hope that the CIE 2021 / IEC 2021 will be a pleasant, unforgettable, and profitable experience for everyone, and it will be an event that fulfills the objective of continuing to promote advances in energy issues, fundamental for our country, above all in this stage of economic recovery after the pandemic.

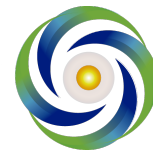
The CIE 2021 is primed to be helpful, dynamic, and exciting for us all.

We look forward to meeting you in the conference.

Dr. José Antonio Colín Luna  
CHAIRMAN  
Academia Mexicana de Energía

Dr. Rubén Vázquez Medina  
Vice - CHAIRMAN  
Academia Mexicana de Energía





## Comité Organizador y Técnico/ Organizing and Technical Committee

### **JOSÉ ANTONIO COLÍN LUNA**

#### **Coordinador General**

Universidad Autónoma Metropolitana,  
Azcapotzalco.  
México

### **MARGARITA M. GONZÁLEZ BRAMBILA**

#### **Coordinadora Honoraria**

Universidad Autónoma Metropolitana,  
Azcapotzalco.  
México

### **ANTONIO DEL RÍO PORTILLA**

#### **Coordinador Honorario**

Instituto de Energías Renovables,  
UNAM.  
México

### **RUBÉN VÁZQUEZ MEDINA**

#### **Coordinador Ejecutivo**

Instituto Politécnico Nacional,  
CICATA Querétaro.  
México

### **ROCÍO SÁNCHEZ PÉREZ**

#### **Secretaria de la Conferencia**

Instituto Politécnico Nacional,  
CMPL.  
México

### **HÉCTOR HUGO LEÓN SANTISTEBAN**

#### **Tesorero de la Conferencia**

Universidad Autónoma Metropolitana,  
Azcapotzalco.  
México

### **CAMILO ALBERTO ARANCIBIA BULNES**

#### **Miembro del Comité Científico**

Instituto de Energías Renovables,  
UNAM.  
México

### **CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA**

#### **Coordinador del Comité Científico**

Universidad Autónoma Metropolitana,  
Iztapalapa.  
México

### **HÉCTOR F. PUEBLA NUÑEZ**

#### **Coordinador del Comité Científico**

Universidad Autónoma Metropolitana,  
Azcapotzalco.  
México

### **LEO ALVARADO PEREA**

#### **Coordinador del Comité Técnico**

Universidad Autónoma de Zacatecas.  
México

### **PATRICIO VALADÉS PELAYO**

#### **Coordinador de Comité Técnico**

Instituto de Energías Renovables,  
UNAM.  
México

### **JULIO CÉSAR GARCÍA MARTÍNEZ**

#### **Coordinador del Comité Técnico**

Instituto Politécnico Nacional,  
ENCB.  
México

### **GONZALO A. RAMOS LOPEZ**

#### **Coordinador de Arreglos Locales**

Instituto Politécnico Nacional,  
CICATA Querétaro.  
México

### **RUBÉN DORANTES RODRÍGUEZ**

#### **Coordinador de Relaciones Públicas**

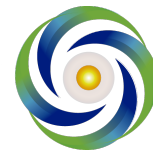
Universidad Autónoma Metropolitana.  
México





Academia  
Mexicana de  
Energía, A. C.

4°. Congreso  
Internacional de  
Energía 2021



## Comité Científico/ Scientific Committee

### **José Antonio Colín Luna**

Universidad Autónoma Metropolitana  
Azcapotzalco.  
México

### **Margarita M. González Brambila**

Universidad Autónoma Metropolitana,  
Azcapotzalco.  
México

### **Camilo Arancibia Bulnes**

Instituto de Energías Renovables,  
UNAM.  
México

### **Carlos Omar Castillo Araiza**

Universidad Autónoma Metropolitana,  
Iztapalapa.  
México

### **Gonzalo A. Ramos López**

Instituto Politécnico Nacional,  
CICATA Querétaro.  
México

### **Héctor Hugo León Santiesteban**

Universidad Autónoma Metropolitana,  
Azcapotzalco.  
México

### **Héctor Fernando Puebla Núñez**

Universidad Autónoma Metropolitana,  
Azcapotzalco.  
México

### **Julio César García Martínez**

Instituto Politécnico Nacional,  
ENCB.  
México

### **Rubén Dorantes Rodríguez**

Universidad Autónoma Metropolitana,  
Azcapotzalco.  
México



Academia  
Mexicana de  
Energía, A. C.

4°. Congreso  
Internacional de  
Energía 2021



## Comité Revisor/ Reviewer Committee

**Luis Ricardez Sandoval**

Universidad de Waterloo.  
Canada

**Adela Irmene Ortiz López**

Universidad Autónoma Metropolitana - CUA.  
México

**Santiago Barcon Palomar**

Director de la Revista Energy.  
México

**Sergio Huerta Ochoa**

Universidad Autónoma Metropolitana - IZT.  
México

**Guadalupe Ramos Sánchez**

Universidad Autónoma Metropolitana - IZT.  
México

**Gerardo Atlantis Gómez Ramos**

Universidad Autónoma Metropolitana - IZT.  
México

**Ilda Olivia Santos Mendoza**

Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides,  
Universidad de Picardie Jules Verne.

**Julio Cesar García Martínez**

Instituto Politécnico Nacional-ENCB

**Hugo Joaquín Ávila Paredes**

Universidad Autónoma Metropolitana - IZT.  
México

**Alberto Hernández Aguirre**

Universidad Autónoma Metropolitana - IZT.  
México

**Luis Antonio Ramos Huerta**

Universidad Autónoma Metropolitana - IZT.  
México

**Itzayana Pinzón Ramos**

Universidad Autónoma Metropolitana - IZT.  
México

**Miguel Angel Gutierrez Limón**

Universidad Autónoma Metropolitana - AZC.  
México

**Emigdio Gregorio Zamora Rodea**

Universidad Autónoma Metropolitana - AZC.  
México

**Margarita Gonzalez Brambila**

Universidad Autónoma Metropolitana - AZC.  
México

**Janneth López-Mercado**

Universidad de la Ciénaga del Estado de  
Michoacán de Ocampo.  
México

**Jesus Isidro Gonzalez Trejo**

Universidad Autónoma Metropolitana - AZC.  
México

**Gladys Jiménez García**

Instituto Tecnológico Superior de Pátzcuaro.  
México

**Jose Antonio Colin Luna**

Universidad Autónoma Metropolitana - AZC.  
México

**Gladys Jiménez García**

Instituto Tecnológico Superior de Pátzcuaro.  
México

**Isidoro García Cruz**

Instituto Mexicano Del Petróleo.  
México

**Rafael Huirache Acuña**

FIQ,UMSNH.  
México



Academia  
Mexicana de  
Energía, A. C.

4°. Congreso  
Internacional de  
Energía 2021



**Meliton Estrada Jaramillo**

Universidad de la Ciénaga del Estado de  
Michoacán de Ocampo.  
México

**Nidia Libia Torres**

FIQ,UMSNH.  
México

**Héctor Puebla Núñez**

Universidad Autónoma Metropolitana - AZC.  
México

**Rocío Sánchez Pérez**

Centro Mexicano para la Producción mas  
Limpia.  
México



## Acerca del CIE2021

El CIE2021 tiene como objetivo analizar, discutir y proponer proyectos de investigación básica y aplicada, desarrollo tecnológico y políticas en materia de energía.

Las temáticas que abarcará el Congreso son las siguientes:

- Fuentes convencionales de energía
- Fuentes renovables de energía
- Energía Eléctrica
- Uso eficiente de la energía
- Sustentabilidad
- Políticas públicas
- Cultura y Educación

Este congreso reunirá a personalidades de los ámbitos industrial, académico y político del sector energético público y privado, con el objetivo de crear un espacio en que se logre la difusión del conocimiento, pero esencialmente la cooperación y vinculación de todos estos sectores. Esta vinculación pretende generar proyectos de gran envergadura que impactarán en el sector energético.



## About IEC2021

The 2021 International Energy Conference aims to discuss progress and propose new collaborative projects on basic and applied research, technological development, education, and policies of the energy sector.

The topics that the Conference will cover are:

- Conventional energy sources
- Electric power
- Renewable energy sources
- Efficient use of energy
- Sustainability
- Public politics
- Culture and Education

The Scientific Committee will select other topics.

The Conference will bring together personalities from the academic, industrial, and political spheres of the public and private energy sector to create a space in which the dissemination of knowledge is achieved and the cooperation and linking of all sectors. These linking aims to generate large-scale projects that impact the energy sector.



## Información de la Sede/Venue Information

Aunque el CIE 2021 se habrá de realizar en modalidad virtual, la institución sede es el Instituto Politécnico Nacional, a través del Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Querétaro.

El Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA-IPN Querétaro), se ubica en la Ciudad de Querétaro en el Estado de Querétaro, México. Pertenece al Instituto Politécnico Nacional, es un centro de investigación científico y tecnológico, concebido para servir de enlace entre la comunidad científica y los sectores productivos de bienes y servicios, para atenderlos y ofrecerles soluciones a sus problemas de desarrollo.

Para el cumplimiento de este objetivo, CICATA-IPN Querétaro desarrolla programas de investigación científica y tecnológica con un enfoque interdisciplinario.

Despite the fact that the CIE 2021 will be held virtually, the host institution is the Instituto Politécnico Nacional, through its Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Querétaro.

The Center for Research in Applied Science and Advanced Technology (CICATA-IPN Queretaro) is located in the city of Queretaro in the state of Queretaro, Mexico. It belongs to the National Polytechnic Institute and is a scientific and technological research center, conceived to serve as a link between the scientific community and the productive sectors of goods and services, to serve them and offer solutions to their development problems.

In order to comply with this objective, CICATA-IPN Querétaro develops scientific and technological research programs with an interdisciplinary approach.



Adicionalmente, atiende la formación de recursos humanos de alto nivel contribuyendo decisivamente al fortalecimiento de la calidad y la competitividad nacional e internacional del aparato productivo en México.

En relación al trabajo de investigación el IPN-CICATA Querétaro ha realizado una gran cantidad de proyectos vinculados con apoyo económico del IPN, CONACYT y la Industria por lo que se han generado patentes, modelos de utilidad, prototipos y diversos desarrollos en sus 5 diferentes líneas de investigación: Análisis de imágenes, Biotecnología, Mecatrónica, Energías alternativas y Procesamiento de materiales y manufactura, las cuales están ligadas con la actividad económica de la región y del país.

Actualmente, en el IPN-CICATA Querétaro, los programas de Maestría y Doctorado se han mantenido en el Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del CONACYT. En la actualidad su categoría en ambos programas es de Consolidado.

Currently, the MSc and PhD programs of the CICATA Queretaro

Additionally, CICATA Querétaro provides high-level human resources training, contributing decisively to strengthening the quality and national and international competitiveness of Mexico's productive sector.

In relation to research work, IPN-CICATA Queretaro has carried out a large number of projects linked to economic support from the IPN, CONACYT and the industry, which have generated patents, utility models, prototypes and various developments in its 5 different lines of research: Image Analysis, Biotechnology, Mechatronics, Alternative Energies and Materials Processing and Manufacturing, which are linked to the economic activity of the region and the country.

have been maintained in the National Program of Quality Postgraduate Programs (PNPC) at the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT-México). At the present, its category in both programs is consolidated.





Academia  
Mexicana de  
Energía, A. C.

4º. Congreso  
Internacional de  
Energía 2021



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA DEL  
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

CICATA Querétaro, Cerro Blanco No. 141 Col. Colinas del Cimatarío, C.P. 76090  
Querétaro, Querétaro. MÉXICO, Teléfonos: 01 (442) 229 0804 o 01 (55) 5729 6000 Ext.  
81002.







## La Academia Mexicana de Energía A.C.: una prospectiva después de 6 años

La Academia Mexicana de Energía fue creada el 16 de enero de 2015, por un grupo de compañeros de trabajo que deseábamos contribuir a lograr en México una transición energética sustentable, propiciando la colaboración de los distintos actores involucrados.

Formamos así una asociación civil sin fines de lucro cuyo objetivo es contribuir a la investigación, desarrollo tecnológico, innovación, difusión, y enseñanza de los temas relacionados con la energía. Así, hemos ido creciendo y desarrollando diversas actividades entre las cuales destacan las siguientes: la organización de nuestro **Congreso Internacional de Energía** que se lleva a cabo de forma bianual y ahora en esta cuarta edición: el **Ciclo de Seminarios de la Academia**, realizado de manera virtual uno a finales del 2020 y otro a inicios del 2021, que ha tenido una gran aceptación entre los miembros de la comunidad interesada en estos temas; la publicación de la revista **Energy: Science, Technology and Management**, la cual comenzó a principios de este mismo año y es de circulación libre (Open Access), gracias al patrocinio de la Universidad Autónoma Metropolitana.

Entre nuestros miembros contamos con destacados investigadores y docentes de las Instituciones de Educación Superior más importantes del país: la Universidad Nacional Autónoma de México, la Universidad Autónoma Metropolitana, el Instituto Politécnico Nacional, la Universidad de Zacatecas y la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, entre otras. El Dr. Hugo de Lasa de la Universidad de Ontario, Canadá y el Dr. Manuel Collares Pereira, de la Universidad de Evora, Portugal son miembros honorarios de la Academia y colaboran con nosotros aportando su conocimiento y amplia experiencia. También se han integrado algunos empresarios, aunque pensamos que debemos involucrar a una comunidad más amplia y diversa para lograr nuestros objetivos a corto y mediano plazos.

A más de cinco años de su creación, y desde nuestra perspectiva, creemos que la Academia Mexicana de Energía debe encaminar sus esfuerzos a:

- ❖ Proponer y colaborar en el desarrollo de tecnologías alternas que permitan conservar los recursos naturales y prevenir el cambio climático, a través de la realización de proyectos de investigación básica y aplicada, así como de desarrollo tecnológico.
- ❖ Establecer un liderazgo en la región Latinoamericana como organización proponente de tecnologías amigables y alternas para la producción de energías limpias.
- ❖ Motivar la investigación y desarrollo de tecnologías alternas para la producción de energías limpias a través de foros y seminarios internacionales.
- ❖ Coadyuvar en la implementación de proyectos con la industria en la implementación de formas de energía menos agresivas con el medio ambiente, participando en proyectos con la industria privada y con el Estado.
- ❖ Realizar prospectivas energéticas que apoyen en la toma de decisiones y en el desarrollo de políticas públicas sobre generación y uso de energía.



Academia  
Mexicana de  
Energía, A. C.

4°. Congreso  
Internacional de  
Energía 2021



- ❖ Contar con una oferta de cursos de educación continua sobre las temáticas energéticas más relevantes.
- ❖ Publicar un Boletín Informativo para la difusión de conocimiento que sea de fácil acceso para la sociedad en general y ayude a alcanzar un desarrollo social más igualitario.
- ❖ Realizar videos y películas motivacionales para niños y jóvenes para los niveles primarios, secundario e universitarios en donde se motive la conservación del medio ambiente y su relación con el consumo de energía, la sustentabilidad y el conocimiento de las ciencias en general y la ingeniería.

Agradeciendo a todos por vuestra colaboración y apoyo, les enviamos una invitación renovada a formar parte de la Academia Mexicana de Energía.

*Dra. Margarita M. González  
Brambila*

*Dr. Hugo de Lasa*

*Miembros honorarios  
Academia Mexicana de  
Energía*

## Índice/Tabla de Contenido/Content

<b>ID</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
<i>CIE2021-026</i>	<i>Producción de energía renovable a partir de la biodegradación de carbamazepina en celdas de combustible microbianas</i>	<i>1</i>
<i>CIE2021-027</i>	<i>Metodología de relocalización de servicios auxiliares para optimizar redes de intercambio de calor</i>	<i>5</i>
<i>CIE2021-028</i>	<i>Photocatalytic degradation of phenol using Cu on MCM-41 catalysts prepared by CVD</i>	<i>12</i>
<i>CIE2021-032</i>	<i>La disminución de gases de efecto invernadero, una contribución desde la justicia mexicana</i>	<i>19</i>
<i>CIE2021-033</i>	<i>Análisis de un sistema de control para la mejora de la humidificación de un biofiltro de lecho escurrido</i>	<i>30</i>
<i>CIE2021-034</i>	<i>Ferro-resonancia en sistemas de distribución</i>	<i>39</i>
<i>CIE2021-036</i>	<i>Análisis, diseño y simulación de un SFVI en la UACM-SLT en Helioscope</i>	<i>46</i>
<i>CIE2021-037</i>	<i>Evaluación del uso de lipasas de <i>Leonotis nepetifolia</i> para la producción de biodiesel vía catálisis enzimática</i>	<i>55</i>
<i>CIE2021-039</i>	<i>Análisis termodinámico de una central de energía geotérmica: dos cámaras flash vs. híbrido</i>	<i>63</i>
<i>CIE2021-042</i>	<i>Síntesis de un catalizador Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovido con WO<sub>3</sub> para usarse como un catalizador de combustión de CO</i>	<i>76</i>
<i>CIE2021-043</i>	<i>Obtención de monolitos de cordierita utilizando una matriz impresa en 3D</i>	<i>87</i>
<i>CIE2021-044</i>	<i>Efecto de la relación C/N del medio de cultivo sobre la producción de lípidos de <i>Rhizopus oryzae</i></i>	<i>91</i>
<i>CIE2021-046</i>	<i>Evaluación del nexo agua-energía-alimentos para el diseño óptimo de sistemas energéticos en comunidades rurales</i>	<i>96</i>

<i>CIE2021-049</i>	<i>Control PID con estructura clásica ISA a un intercambiador de calor tipo evaporador para sistemas de refrigeración por compresión de vapor</i>	<i>103</i>
<i>CIE2021-052</i>	<i>Aislamiento e identificación de hongos etanologénicos y lignocelulolíticos para la producción de etanol 2G</i>	<i>114</i>
<i>CIE2021-053</i>	<i>Producción de etanol a partir de frutas de rezago en un biorreactor con células inmovilizadas</i>	<i>122</i>
<i>CIE2021-055</i>	<i>Inviabilidad del sistema integrado de transporte de gas zona sur del Perú</i>	<i>127</i>
<i>CIE2021-058</i>	<i>Caracterización fracción vegetal de residuos urbanos como fuente de biomasa para combustible sólido</i>	<i>135</i>
<i>CIE2021-060</i>	<i>Análisis de la competitividad de la empresa petróleos mexicanos a través del modelo box-jenkins, y su proyección para el año 2022</i>	<i>141</i>
<i>CIE2021-061</i>	<i>Evaluación energética de un sistema de cogeneración para aeronaves</i>	<i>151</i>
<i>CIE2021-062</i>	<i>Design and simulation of a maximum power point tracker for PV array using perturb and observe technique</i>	<i>159</i>
<i>CIE2021-063</i>	<i>Modelado y simulación del proceso de degradación de atrazina por Aspergillus niger, en presencia del sustrato de O. ficus indica</i>	<i>169</i>
<i>CIE2021-065</i>	<i>Procesamiento hidrotérmico solar de biomasa: análisis de los parámetros operacionales</i>	<i>176</i>
<i>CIE2021-068</i>	<i>Aplicación de un método efectivo para predecir las curvas de ruptura en un adsorbedor en una resina para fenol y nitrofenol</i>	<i>182</i>
<i>CIE2021-069</i>	<i>Modeling, design, and implementation of a Helmholtz resonators array for energy harvesting</i>	<i>188</i>
<i>CIE2021-073</i>	<i>La transición energética y las empresas petroleras: el caso de ecopetrol, petrobras, EXXON, SHELL y PEMEX</i>	<i>196</i>
<i>CIE2021-075</i>	<i>Cinética de hidrodesintegración de fracciones de petróleo: variación del número de lumps</i>	<i>203</i>
<i>CIE2021-077</i>	<i>Evaluación del efecto inhibitorio de DFC e IBP sobre el crecimiento radial de A. rouxii en cultivo sólido</i>	<i>211</i>

<i>CIE2021-078</i>	<i>Evaluación del tiempo de segregación en la cristalización del azúcar de caña</i>	<i>216</i>
<i>CIE2021-079</i>	<i>Gasificación catalítica de 2-metoxi-4-metilfenol para producir H<sub>2</sub>: Catalizadores novedosos y modelamiento termodinámico</i>	<i>223</i>
<i>CIE2021-082</i>	<i>Adsorción de CO<sub>2</sub> en materiales micro a mesoporosos modificados con ceria empleando un modelo lineal</i>	<i>231</i>
<i>CIE2021-083</i>	<i>Ruta de reacción para la cicloadición de CO<sub>2</sub> y óxido de propileno promovido por KI: Un estudio por DFT</i>	<i>236</i>
<i>CIE2021-085</i>	<i>Control en cascada con múltiples mediciones de temperatura para columnas de destilación: una propuesta basada en el análisis multiescala</i>	<i>246</i>
<i>CIE2021-095</i>	<i>Control óptimo de una columna de absorción de contactor de membrana para la captura de CO<sub>2</sub></i>	<i>253</i>
<i>CIE2021-100</i>	<i>Energetic analysis and comparison of a PEM electrolyzer and an alkaline electrolyzer</i>	<i>260</i>
<i>CIE2021-102</i>	<i>Un enfoque de control de seguimiento de perfiles de velocidad para vehículos eléctricos usando motores de inducción</i>	<i>274</i>
<i>CIE2021-106</i>	<i>Análisis de los productos de reacción en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> empleando nanomateriales de Zinc</i>	<i>282</i>
<i>CIE2021-108</i>	<i>Producción de Hidrogeno por Reformado con vapor de Etanol con regeneración cíclica</i>	<i>290</i>
<i>CIE2021-109</i>	<i>Simulación CFD de un reactor electroquímico de cilindro rotatorio operando en régimen laminar a transición turbulenta</i>	<i>297</i>
<i>CIE2021-110</i>	<i>Obtención de H<sub>2</sub> por reformado con vapor de etanol para reducir NO con Pt-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>x</sub></i>	<i>303</i>
<i>CIE2021-112</i>	<i>Simulación de la hidrodinámica de una columna de burbujeo de flujo continuo mediante dinámica de fluidos computacional</i>	<i>308</i>
<i>CIE2021-113</i>	<i>Análisis del desempeño hidrodinámico de tres impulsores axiales en el mezclado de fluidos no Newtonianos</i>	<i>316</i>

<i>CIE2021-114</i>	<i>Modelado de la recuperación electroquímica de cobre y su extrapolación a un proceso industrial</i>	<i>322</i>
<i>CIE2021-116</i>	<i>Modelado y simulación de motor Stirling de baja capacidad para producción de energía mecánica y enfriamiento utilizando energía solar</i>	<i>329</i>
<i>CIE2021-117</i>	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> como fotocatalizador en la degradación de fenol asistida por luz solar</i>	<i>336</i>
<i>CIE2021-120</i>	<i>Simulación CFD de un biorreactor de columna de burbujeo para el crecimiento de Rhizopus oryzae</i>	<i>343</i>
<i>CIE2021-121</i>	<i>Desarrollo de una tarjeta para evaluar el estado de carga en una batería</i>	<i>351</i>
<i>CIE2021-122</i>	<i>Diseño de un controlador para la carga de baterías a través de un convertidor Buck</i>	<i>361</i>
<i>CIE2021-124</i>	<i>Diseño, costos y suministro de la cadena de rastrojo de maíz para etanol celulósico en México</i>	<i>371</i>
<i>CIE2021-127</i>	<i>Adsorción de quinolina en presencia de dibenzotiofeno en un proceso en continuo</i>	<i>384</i>
<i>CIE2021-129</i>	<i>Evaluación del potencial energético de un sistema de generación eólica aerotransportado</i>	<i>389</i>
<i>CIE2021-130</i>	<i>Análisis de controlador PID para un motor en CD en el ángulo de azimut para el seguimiento de trayectoria solar</i>	<i>398</i>
<i>CIE2021-135</i>	<i>Wavestar: Un convertidor de energía del oleaje viable para el Golfo de México</i>	<i>406</i>
<i>CIE2021-136</i>	<i>Control de compuestos nitrogenados en la descarga de aguas residuales con oxidación avanzada en dos etapas con ozono y fotocatálisis heterogénea</i>	<i>412</i>
<i>CIE2021-140</i>	<i>Propuesta de intervención para docentes en formación de la BENM aplicando la metodología STEAM</i>	<i>418</i>
<i>CIE2021-142</i>	<i>Determinación de rendimientos de producción de cianoficina de Arthrospira maxima</i>	<i>432</i>
<i>CIE2021-145</i>	<i>Electronic properties of zirconium and lead carbide monolayers</i>	<i>439</i>

<i>CIE2021-146</i>	<i>Parametric adjustment of a dynamic model for optimization and control of a Generator- Condenser integrated to Absorption Heat Transformer</i>	<i>446</i>
<i>CIE2021-150</i>	<i>Crecimiento óptimo de plantas en invernaderos usando control robusto multivariable</i>	<i>451</i>
<i>CIE2021-151</i>	<i>Monitoreo de un foto-fermentador para la producción de hidrogeno: observabilidad y diseño de observador</i>	<i>459</i>
<i>CIE2021-152</i>	<i>Crecimiento óptimo de lípidos en microalgas</i>	<i>466</i>
<i>CIE2021-153</i>	<i>Optimización dinámica y control robusto para el crecimiento óptimo de bioprocesos semi-lote</i>	<i>474</i>
<i>CIE2021-155</i>	<i>Catalizadores ácidos para la obtención de hidrocarburo reducido en azufre</i>	<i>481</i>
<i>CIE2021-156</i>	<i>Produccion de biocombustibles a partir de la hidrodesoxigenación de eugenol: un análisis termodinámico</i>	<i>485</i>
<i>CIE2021-157</i>	<i>Eliminacion de contaminantes provenientes del diesel empleando nanocatalizadores de Pt y PtPd soportados en SBA-15</i>	<i>491</i>
<i>CIE2021-158</i>	<i>Adsorción de CO2 en medios porosos resolución analítica mediante la aplicación del promedio volumétrico</i>	<i>499</i>
<i>CIE2021-160</i>	<i>Integración energética en el proceso de transformación del óxido de etileno a glicoles</i>	<i>507</i>
<i>CIE2021-164</i>	<i>Polyhydroxialkanoates in arthrospira maxima cultured in a batch photobioreactor</i>	<i>514</i>
<i>CIE2021-167</i>	<i>Desarrollo de un modelo matemático para la simulación de una planta de deshidratación tipo túnel manejada con energía solar</i>	<i>519</i>
<i>CIE2021-169</i>	<i>Análisis de factibilidad para una planta de producción de biodiesel y glicerina a partir de aceites vegetales residuales</i>	<i>527</i>
<i>CIE2021-172</i>	<i>The market of electric vehicles in Mexico and its impact on the energy market: a prospective to 2050</i>	<i>533</i>





## Producción de energía renovable a partir de la biodegradación de carbamazepina en celdas de combustible microbianas

MIGUEL M. AGUILERA FLORES<sup>1,2</sup>, NAHUM A. MEDELLÍN CASTILLO<sup>1,3</sup> VERÓNICA ÁVILA VÁZQUEZ<sup>2</sup>, CANDY CARRANZA ÁLVAREZ<sup>1,4</sup>, ANTONIO CARDONA BENAVIDES<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Programa Multidisciplinario de Posgrado en Ciencias Ambientales, San Luis Potosí, S.L.P., 78210, México.

<sup>2</sup>Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Zacatecas, Zacatecas, Zacatecas, 98160, México

<sup>3</sup>Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, San Luis Potosí, S.L.P., 78290, México

<sup>4</sup>Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Unidad Académica Multidisciplinaria Zona Huasteca, Ciudad Valles, S.L.P., 79060, México

Autor de Correspondencia: Miguel M. Aguilera Flores (e-mail: maguileraf@ipn.mx; mmafl@hotmail.com).

“Este trabajo fue financiado por el CONACYT bajo los convenios CB-286990-2018 y PN-3947-2018”

**RESUMEN** Este trabajo tuvo como objetivo evaluar la producción de energía renovable generada a partir de la biodegradación de carbamazepina en una Celda de Combustible Microbiana (CCM). Para ello, se operó una CCM de cámara simple de 150 ml a condiciones ambientales, anaeróbicas y pH neutro, con una concentración inicial de 50 ppm de carbamazepina ( $DQO_{inicial} = 117 \text{ mg/L}$ ), usando como inóculo tierra para macetas. El desempeño de la CCM fue evaluado a partir de una caracterización electroquímica y la remoción de DQO. Los resultados mostraron un potencial a circuito abierto máximo de 550 mV, alcanzando una densidad de potencia máxima de  $5.41 \text{ mW/m}^2$  y una densidad de corriente máxima de  $16.32 \text{ mA/m}^2$ , manteniéndose en las pruebas de estabilidad a una corriente de 0.06 mA durante 1800 s. El ciclo de operación de la CCM fue de 11 días, logrando una remoción de DQO del 60%. Estos resultados son alentadores, por lo que abre la brecha de investigación en su aplicación para la eliminación de contaminantes emergentes en el agua y obtención de energía renovable.

**PALABRAS CLAVE:** Bioenergía, contaminantes emergentes, densidad de potencia, DQO.

### 1. INTRODUCCIÓN

Los combustibles fósiles siguen siendo el principal recurso energético mundial y representan más del 88% del consumo

de energía primaria, generando grandes cantidades de emisiones de gases de efecto invernadero (como el  $\text{CO}_2$ ), provocadas por la combustión de estos combustibles. Por lo tanto, el desarrollo de recursos energéticos sostenibles y la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero se han convertido en temas de gran interés a nivel mundial [1].

Solar, eólica, hidroeléctrica, biomasa, geotérmica son fuentes importantes de energía renovable consideradas como recursos energéticos sostenibles debido a que se derivan de la biomasa o de fenómenos naturales [1, 2]. Aunado a ello, las CCM están ganando especial atención, como una tecnología prometedora asociada a sus dos grandes ventajas: generación de energía renovable o bioenergía obtenida a partir de la biodegradación de materia orgánica en solución acuosa a través de microorganismos electroquímicamente activos que conforman la biopelícula en el ánodo [3, 4].

En las CCM, los microorganismos oxidan la materia orgánica disuelta en el ánodo, liberando electrones que se transfieren del ánodo al cátodo a través de un circuito externo y de una resistencia externa. La diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo se obtiene como electricidad [1, 4]. Esta electricidad es considerada como energía sustentable, ya que se obtiene de una fuente renovable y no genera emisiones de gases de efecto invernadero.

En los últimos años, se han ido estudiando varios aspectos de las CCM, como los materiales de los electrodos (ánodo o cátodo) a utilizar, la construcción y/o configuración de la celda, factores de escalamiento, densidad de potencia lograda, diferentes tipos de inóculo o sustrato; con el







propósito de incrementar la efectividad en términos de ganancia energética y remoción de contaminantes [5, 6]. Sin embargo, su uso para la biodegradación de contaminantes emergentes, como los fármacos, ha sido escasamente reportado [7, 8].

La carbamazepina es un fármaco que ha sido utilizado como antiepiléptico desde el año de 1965, y hoy en día, es un medicamento anticonvulsivo y estabilizador del estado de ánimo utilizado principalmente en el tratamiento de la epilepsia a nivel mundial [9]. Además, está catalogado como un contaminante emergente de preocupación por su toxicidad en organismos vivos, puesto que es posible encontrarlo en aguas residuales y tratadas, ya que las tecnologías convencionales de tratamiento no logran eliminarlo [10].

Por una parte, se han estudiado algunas tecnologías para la eliminación de carbamazepina en agua como procesos de adsorción, tratamiento con UV, ozonación, oxidación Fenton, y algunos tratamientos biológicos. Sin embargo, su aplicación y escalamiento, requiere de un alto costo, en su mayoría asociado al consumo energético, que generalmente proviene de combustibles fósiles; y en algunos procesos no se logran altas eficiencias de eliminación [10]. Por otro lado, ánodos modificados con nanopartículas de  $\text{MnO}_2$ , Pd y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  fueron utilizadas en una CCM para evaluar su efecto en la remoción de compuestos farmacéuticamente activos, uno de ellos la carbamazepina, logrando hasta un 84 % de remoción de este medicamento [7]. No obstante, estas modificaciones en los electrodos podrían encarecer aún más el sistema.

Otro estudio desarrolló un proceso novedoso y rentable, basado en una celda microbiana electro-Fenton, usando 10 mg/L de carbamazepina como sustrato. Esta tecnología produjo una densidad de potencia máxima de  $112 \pm 11$  mW/m<sup>2</sup>, logrando una eliminación del 90% del fármaco en 24 h de la operación del sistema. Esta eficiencia representa hasta un 38% más de lo que se logra solo empleando tecnología Electro-Fenton [11].

Cabe señalar que la combinación de humedales artificiales y CCM, como dos tecnologías que dependen de la acción bacteriana para la eliminación de contaminantes de las aguas residuales, ha despertado interés en los últimos años con el objetivo de mejorar la capacidad de tratamiento de aguas residuales de los humedales y, al mismo tiempo, producir energía eléctrica [12, 13].

En este contexto, el objetivo de este trabajo fue evaluar la producción de energía renovable generada a partir de la biodegradación de carbamazepina en una CCM de cámara simple, usando tierra para macetas activada como inóculo y fieltro de carbón como ánodo.

## 2. METODOLOGÍA

Una CCM de cámara simple y forma cilíndrica, con un volumen total de 150 ml, fue operada a temperatura ambiente, condiciones anaerobias y pH neutro. Fieltro de carbón se usó como ánodo, y tela de carbono con Platino como cátodo, ambos con unas dimensiones de 4.3 cm × 4.3 cm. Nafión® fue utilizado como membrana de intercambio protónico. La CCM fue alimentada con 50 ppm de carbamazepina (grado reactivo) y 1.5 g de tierra para macetas, previamente activada, como inóculo; ambos en una solución buffer de fosfatos para mantener el pH neutro. La activación del inóculo se realizó calentando los 1.5 g de tierra para macetas en la solución buffer a una temperatura entre 30 y 40 °C por 20 min.

La producción de energía renovable fue estimada a partir de caracterizar la CCM mediante un potenciostato (Versa Star) conectando el contraelectrodo y el electrodo de referencia al ánodo, y el electrodo de trabajo al cátodo para las técnicas de Voltamperometría de Barrido Lineal (VBL) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE), e intercambiando la conexión (el electrodo de trabajo al ánodo y el contraelectrodo y el electrodo de referencia al cátodo) para la técnica de Cronoamperometría.

La VBL se llevó a cabo aplicando un barrido de potencial desde voltaje a circuito abierto hasta el valor de 0.05 mV (factor de seguridad) a una velocidad de barrido de 0.001 V/s, para estimar la densidad de potencia y de corriente máximas (ganancia de energía); la EIE se hizo con un barrido de 10,000 Hz a 0.1 Hz con una amplitud de 10 mV para la estimación de las resistencias de las celdas (resistencia de la solución y resistencia de la transferencia de carga); y la Cronoamperometría, fijando el potencial a 400 mV para evaluar la estabilidad de la CCM durante su funcionamiento por 1800 s.

La efectividad de la remoción de la carbamazepina fue estimada a partir de comparar la concentración inicial y final (después de la biodegradación) mediante el parámetro fisicoquímico de la Demanda Química de Oxígeno (DQO), estimada por el método de reflujo cerrado.

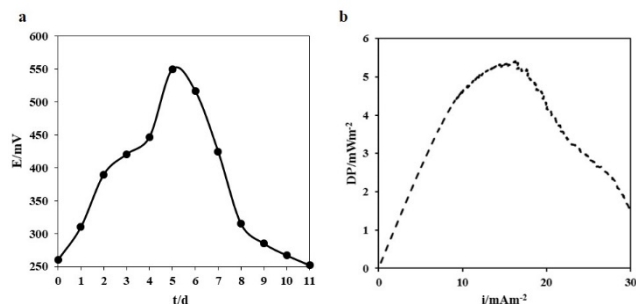
## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1a se muestran los potenciales a circuito abierto obtenidos diariamente durante el ciclo de operación de la CCM, el cual correspondió a 11 días. Al onceavo día se dejó de operar la CCM puesto que el potencial a circuito abierto tuvo una caída a un valor menor (252 mV) que al presentado en el día 0 o día de arranque (260 mV). Asimismo, se puede observar que el potencial máximo alcanzado fue de 550 mV entre los días 5 y 6.

En la Figura 1b se muestra la curva de polarización o de densidad de potencia (DP) obtenida por Voltamperometría de



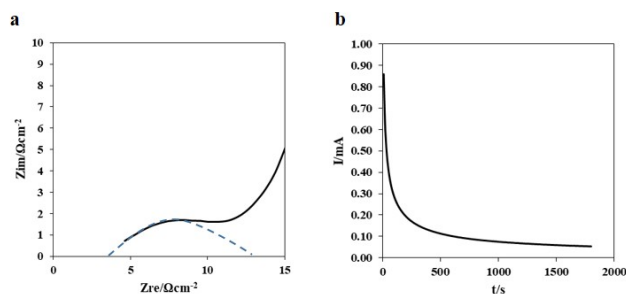
Barrido Lineal para la CCM. En esta última puede observarse el valor de densidad de potencia máxima de  $5.41 \text{ mW/m}^2$  (ganancia de energía), a una densidad de corriente de  $16.32 \text{ mA/m}^2$ , partiendo de un potencial de  $550 \text{ mV}$ .



**FIGURA 1.** (a) Voltaje a circuito abierto de la CMM, (b) Curva de polarización.

En la Figura 2a se muestra el Diagrama de Nyquist obtenido por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, pueden observarse valores aproximados de  $4$  y  $13 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$  (línea discontinua) para las resistencias de la solución, y de transferencia de carga, respectivamente; considerándose relativamente bajos, no obstante, éstos pueden mejorarse con el diseño y la configuración de la celda.

Por otro lado, en la Figura 2b se muestran los resultados obtenidos por Cronoamperometría. La curva de estabilidad en la celda con potencial fijo de  $400 \text{ mV}$ , dio una corriente inicial de  $0.86 \text{ mA}$ , logrando una estabilización a  $0.06 \text{ mA}$  durante  $1800 \text{ s}$ , demostrando que la CCM es estable a las condiciones de trabajo.



**FIGURA 2.** Resistencias y estabilidad energética de la CCM. (a) Diagrama de Nyquist (Línea discontinua representa una propuesta de ajuste al semicírculo de impedancia), (b) Curva de estabilidad.

La eficiencia de biodegradación de la carbamazepina fue del  $60 \%$ , asociada a la remoción de DQO, en la que se partió de una  $\text{DQO}_{\text{inicial}}$  de  $117 \text{ mg/L}$ , y obteniendo una  $\text{DQO}_{\text{final}}$  de  $46 \text{ mg/L}$ . Sin embargo, esto debe comprobarse mediante el análisis de la concentración remanente del fármaco por HPLC.

Esto permitiría asegurar la biodegradación de la carbamazepina. Autores estudiaron la aplicación de CCM para el tratamiento de aguas residuales farmacéuticas, encontrado una eficiencia de remoción de DQO del  $83 \%$ , siendo  $1.38$  más alta que la obtenida en este trabajo [7, 14]. Esta diferencia puede deberse a diferentes factores como el tipo de CCM utilizada, parámetros de operación, conjunto de fármacos en el agua a tratar, inóculo utilizado, entre otros.

Asimismo, en las CCM pueden ocurrir dos procesos de remoción del contaminante, la adsorción y la biodegradación. Sin embargo, autores que estudiaron el efecto de ambos procesos en las CCM concluyeron que la influencia de la adsorción puede considerarse mínima o insignificante [7]. De igual manera, se debe considerar que en una CCM puede haber bacterias, tanto electroquímicamente activas como inactivas, que pueden utilizar la carbamazepina como fuente de carbono, siendo las primeras el único medio por el que se puede obtener una ganancia de energía en la celda durante la biodegradación del contaminante. Rutas de biodegradación de carbamazepina fueron estudiadas y reportadas por autores [15], en las que se basan principalmente en reacciones de oxidación, pérdida del grupo  $-\text{CHNO}$  y formación de cetonas.

Los resultados obtenidos en este trabajo sugieren que las CCM pueden ser una tecnología innovadora en el sentido que no requieren un consumo energético como insumo, sino que su diferencia radica en que se obtiene una ganancia energética; aunado al porcentaje de remoción de DQO que podría asociarse a la biodegradación de la carbamazepina; por lo que resalta el área de oportunidad que representa el uso de CCM en la biodegradación de contaminantes emergentes en el agua y producción de energía sustentable.

## 4. CONCLUSIONES

Las CCM lograron ser una tecnología alternativa prometedora para la biodegradación de la carbamazepina en agua y producción de energía renovable, ya que se logró una remoción de DQO del  $60 \%$  durante  $11$  días de operación, alcanzando una densidad de potencia máxima de  $5.41 \text{ mW/m}^2$ , por lo que se abre la brecha en la investigación en su aplicación para la eliminación de contaminantes emergentes, como los fármacos, en el agua y obtención de energía sustentable.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. Raúl Ocampo Pérez de la UASLP, a la Dra. Gladis J. Labrada Delgado del IPICYT, y al Dr. Sergio M. Durón Torres de la UAZ, por el soporte técnico para la realización de algunas pruebas experimentales del proyecto.

## REFERENCIAS



- [1]. Li P, Sakuragi K and Makino H, *Extraction techniques in sustainable biofuel production: A concise review*. Fuel Processing Technology, 193:295-303 (2019). 10.1016/j.fuproc.2019.05.009.
- [2]. Pradhan P, Mahajani S and Arora A, *Production and utilization of fuel pellets from biomass: A review*. Fuel Processing Technology, 181:215-232 (2018). 10.1016/j.fuproc.2018.09.021.
- [3]. Kondaveeti S, Kakarla R, Kim HS, Kim B and Min B, *The performance and long-term stability of low-cost separators in single-chamber bottle-type microbial fuel cells*. Environmental Technology, 39(3):1-10 (2017). 10.1080/09593330.2017.1299223.
- [4]. Santoro C, Arbizzani C, Erable B and Ieropoulos I, *Microbial fuel cells: From fundamentals to applications. A review*. Journal of Power Sources, 356:225-244 (2017). 10.1016/j.jpowsour.2017.03.109.
- [5]. Jung RK, Sok HJ, John MR and Bruce EL, *Electricity generation and microbial community analysis of alcohol powered microbial fuel cells*. Bioresource Technology, 98(13):2568-2577 (2007). 10.1016/j.biortech.2006.09.036.
- [6]. Deepak P, Gilbert VB, Ludo D and Karolien V, *A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production*. Bioresource Technology, 101(6):1533-1543 (2010). 10.1016/j.biortech.2009.10.017.
- [7]. Hengduo X, Xiangchun Q, Zhutian X and Liang C, *Effect of anodes decoration with metal and metal oxides nanoparticles on pharmaceutically active compounds removal and power generation in microbial fuel cells*. Chemical Engineering Journal, 335:539-547 (2018). 10.1016/j.cej.2017.10.159B.
- [8]. Peng X, Dayang Z, Zhiyi X, Qiulai H and Jian Y, *The degradation of ibuprofen in a novel microbial fuel cell with PANi@CNTs/SS bio-anode and CuInS<sub>2</sub> photocatalytic cathode: Property, efficiency and mechanism*. Journal of Cleaner Production, 265:121872 (2020). 10.1016/j.jclepro.2020.121872.
- [9]. Tolou-Ghamari Z, Zare M, Habibabadi JM and Najafi MR, *A quick review of carbamazepine pharmacokinetics in epilepsy from 1953 to 2012*. Journal of Research in Medical Science, 18(1):S81-S85 (2013).
- [10]. Wang J and Wang S, *Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review*. Journal of Environmental Management, 182:620-640 (2016). 10.1016/j.jenvman.2016.07.049.
- [11]. Wang W, Lu Y, Luo H, Liu G, Zhang R, Jin, S, *A microbial electro-fenton cell for removing carbamazepine in wastewater with electricity output*. Water Research, 139:58-65 (2018). 10.1016/j.watres.2018.03.066.
- [12]. Xu F, Cao F, Kong Q, Zhou L, Yuan Q, Zhu Y, Wang Q, Du Y, Wang, Z, *Electricity production and evolution of microbial community in the constructed wetland-microbial fuel cell*. Chemical Engineering Journal, 339:479-486 (2018). 10.1016/j.cej.2018.02.003.
- [13]. Doherty L, Zhao Y, Zhao X, Hu Y, Hao X, Xu L, Liu, R, *A review of a recently emerged technology: Constructed wetland - Microbial fuel cells*. Water Research, 85:38-45 (2015). 10.1016/j.watres.2015.08.016.
- [14]. Ismail ZZ and Habeeb AA, *Experimental and modeling study of simultaneous power generation and pharmaceutical wastewater treatment in microbial fuel cell based on mobilized biofilm bearers*. Renewable Energy, 101:1256-1265 (2017). 10.1016/j.renene.2016.10.008.
- [15]. Bessa VS, Moreira IS, Murgolo S, Mascolo G and Castro MPL, *Carbamazepine is degraded by the bacterial strain Labrys portucalensis F11*. Science of The Total Environment, 690:739-747 (2019). 10.1016/j.scitotenv.2019.06.461.





## Metodología de relocalización de servicios auxiliares para optimizar redes de intercambio de calor

**ROSA I. NÚÑEZ-SERNA, LUIS E. PEDROZA-ROBLES, MÓNICA G. HIDALGO-MUÑOZ  
AND JUAN M. ZAMORA-MATA**

Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, CDMX, 09340, México

Autor de Correspondencia: Juan M. Zamora-Mata (e-mail: jmzm@xanum.uam.mx).

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.

**RESUMEN** En esta nueva realidad a la que nos enfrentamos, la integración térmica de procesos químicos y de manera particular el diseño de redes de intercambio de calor, ofrecen estrategias que pueden representar incrementos en la eficiencia energética de los procesos. Las metodologías disponibles tienen como objetivo desarrollar diseños de red estructuralmente favorables, con valores óptimos de las variables de decisión, que minimicen el costo total anual, considerando los costos de operación y costos de capital. En años recientes varios trabajos han abordado el problema de síntesis buscando un posicionamiento óptimo de calentadores y enfriadores dentro de las secuencias de intercambio de calor de las corrientes de proceso para reducir los costos totales anuales. Para ello, se han desarrollado superestructuras extendidas con sofisticados modelos de programación no lineal entera mixta y una variedad de algoritmos de solución. Sin embargo, debido a la naturaleza combinatoria y no convexa del problema, con frecuencia se obtienen diseños sub-óptimos incluso para problemas de síntesis relativamente pequeños. En este trabajo se presenta una metodología, que combina la relocalización de servicios auxiliares con un modelo de programación no lineal, para explorar la generación de diseños de red alternativos, como una etapa complementaria de las metodologías de síntesis en las que ya se ha producido un diseño base. La mejora de los diseños se determina a partir de topologías modificadas en donde los calentadores y enfriadores se colocan en posiciones alternativas respecto a su ubicación original. Se presenta un caso de estudio de la literatura para mostrar que, con la metodología propuesta, es posible determinar una solución

más económica en comparación al diseño base, identificando el posicionamiento óptimo de los calentadores y enfriadores en la estructura de red.

**PALABRAS CLAVE:** redes de intercambio de calor, relocalización de servicios auxiliares, optimización, programación no lineal.

### 1. INTRODUCCIÓN

La integración térmica de procesos es un área de investigación cuyo objetivo consiste en lograr un mejor aprovechamiento de la energía en los procesos industriales. Actualmente sigue siendo un área muy activa debido a los retos que enfrenta la industria moderna en materia energética y ambiental. Los costos asociados al uso de energía constituyen una parte importante del costo total de operación en la mayoría de los sistemas de proceso a nivel industrial, y debido a los constantes incrementos que presentan, es necesario buscar alternativas para cubrir los requerimientos energéticos de los procesos a un menor costo.

La integración térmica de un proceso mediante redes de intercambio de calor (RIC) presenta una opción para reducir el consumo de energía en forma de servicios auxiliares, lo que puede implicar un ahorro de energía térmica y una disminución de los costos totales del proceso, si los costos de capital asociados a la recuperación de calor son razonablemente bajos. Las metodologías de síntesis de RIC tienen como objetivo desarrollar diseños con la mejor







topología posible y valores óptimos de las variables de decisión, minimizando sus costos totales anuales (CTA) que incluyen los costos de servicios auxiliares y los costos de capital.

Una metodología secuencial típica genera, en primer lugar, la sección de recuperación de calor de la RIC, persiguiendo la meta de máxima recuperación de energía para un valor pre-optimizado de la diferencia de temperaturas para la recuperación de calor (HRAT), posteriormente se considera el uso mínimo de servicios auxiliares necesarios para que las corrientes de proceso alcancen sus temperaturas objetivo (p.ej. Gadalla [1]) para la construcción de un diseño de red. Por otro lado, las metodologías simultáneas proponen superestructuras que contemplan los costos de capital y de operación en un modelo de programación matemática que contiene múltiples interacciones entre corrientes de proceso y servicios auxiliares, para determinar el diseño de red de menor CTA posible (p. ej. Aguitoni y col. [2]). No obstante, la mayoría de las metodologías de síntesis de RIC, tanto secuenciales como simultáneas, habitualmente colocan los calentadores y enfriadores en posiciones extremas en las secuencias de intercambio de calor de las corrientes de proceso, desempeñando el papel de unidades complementarias para alcanzar las especificaciones de diseño de las corrientes de proceso.

En años recientes, varios trabajos han abordado el problema de síntesis buscando un posicionamiento óptimo de calentadores y enfriadores dentro de las secuencias de intercambio de calor de las corrientes de proceso. Wan Alwi y Manan [3] desarrollaron los conceptos de gráfica de temperatura-entalpía de una corriente (STEP) y diagrama de metas de energía y asignación de calor (HEAT). El diagrama STEP se utiliza para relacionar los apareamientos entre corrientes y cargas térmicas para todos los intercambiadores de calor de la red con el diagrama HEAT que estima la meta en el consumo de servicios auxiliares a la vez que permite desarrollar un diseño preliminar de red con máxima recuperación de energía, con la posibilidad de asignar una, dos o más cargas térmicas de servicios auxiliares para cada corriente de proceso a diferentes niveles de temperatura. Sin embargo, esta red preliminar, con la posición que adoptan en ella los servicios de calentamiento y enfriamiento, representan solo un diseño factible relacionado con las reglas heurísticas particulares que los autores utilizan en la construcción de los diagramas STEP.

También se han reportado avances en el desarrollo de superestructuras de redes que amplían el espacio de

búsqueda de los diseños de red, permitiendo la posibilidad de generar estructuras que contienen calentadores y enfriadores en posiciones intermedias, en arreglos en serie y en paralelo. Na y col. [4] desarrollaron una formulación de programación no lineal entera mixta (PNL-EM), basada en una superestructura de red en la que se alternan sub-etapas de servicios auxiliares con etapas de recuperación de calor, modelando mezclado isotérmico. En una sub-etapa de servicios auxiliares, a cada corriente fría (caliente) se le da la posibilidad de interactuar secuencialmente con diferentes servicios auxiliares de calentamiento (enfriamiento) en un orden definido heurísticamente que va desde la temperatura más baja (más alta) hasta la temperatura más alta (más baja). Derivado de la expansión del espacio de búsqueda de la superestructura extendida, la complejidad combinatoria del problema escala y la solución del modelo matemático asociado resulta más complicada que la solución de los modelos de PNL-EM basados en superestructuras de red más simples. Adicionalmente, debido a la complejidad de las metodologías basadas en modelos de PNL-EM, los diseños de RIC obtenidos pudieran presentar características sub-óptimas con respecto a la topología de la red, los valores de las variables de decisión y la ubicación de calentadores y enfriadores.

El objetivo de este trabajo es presentar los elementos esenciales de una metodología de posicionamiento óptimo de calentadores y enfriadores, basada en dos etapas, propuesta por Zamora y col. [5] para explotar la posibilidad de desarrollar mejoras de un diseño base. La primera etapa consiste en evaluar las topologías modificadas mediante un modelo de programación no lineal y un enfoque de optimización desarrollados por Núñez-Serna y Zamora [6], el cual tiene como objetivo minimizar el CTA de una RIC con topología pre-establecida. La segunda etapa comprende la relocalización de servicios auxiliares mediante la aplicación de reglas heurísticas que permiten identificar posiciones alternativas potencialmente favorables para los calentadores y enfriadores, con respecto a su ubicación original en un diseño base generado con alguna metodología de síntesis. Se presenta un caso de estudio de la literatura para mostrar que es posible determinar diseños de red mejorados en términos del CTA mediante la metodología propuesta, identificando las posiciones óptimas de los servicios auxiliares.

## 2. 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. 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 factible, 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, áreas y las posiciones óptimas de calentadores y enfriadores que minimicen el CTA 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,  $C = c + aA^b$ , donde  $a$ ,  $b$  y  $c$ , son parámetros que dependen del intercambiador, y  $A$  es el área de intercambio de calor. Los costos se anualizan multiplicando  $C$  por un factor  $r$ .

### 3. METODOLOGÍA

Zamora y col. [5] proponen una metodología de relocalización de servicios auxiliares para optimizar redes de intercambio de calor en dos etapas, que buscan los valores óptimos de las variables de decisión y exploran la posibilidad de disminuir el costo total anual de la red mediante la generación y evaluación de diseños alternativos, que reubican los calentadores y enfriadores del diseño de la red base en diferentes posiciones con arreglos revisados dentro de las secuencias de intercambio de calor de las corrientes de proceso involucradas.

La Etapa 1 consiste en la mejora de un diseño base obtenido con alguna metodología de síntesis, generando el modelo de programación no lineal asociado y aplicando la metodología

de optimización con multi-arranque estocástico en dos fases propuesta por Núñez-Serna y Zamora [6]. El objetivo de esta etapa es minimizar el costo total anual del diseño base para identificar los mejores valores de las variables de decisión que conduzcan a la red de menor CTA posible. En esta etapa se explota la naturaleza no convexa del problema de optimización de redes de intercambio de calor que favorece la obtención de diseños alternativos con diferentes valores en las variables de decisión; y también, la calidad del diseño base y el número de grados de libertad en la topología.

La Etapa 2 consiste en la generación y evaluación de diseños de redes alternativos que relocalizan a los servicios auxiliares en posiciones diferentes a las que originalmente presentan en el diseño base, o bien, incorporando calentadores y enfriadores para abastecer servicios auxiliares a las corrientes de proceso que carecen de estos. La incorporación de nuevos calentadores y enfriadores a la topología de la red puede realizarse de forma selectiva o, en algunos casos, todas las corrientes de proceso pueden complementarse con calentadores y enfriadores respectivamente. El uso exitoso de la Etapa 2 para la determinación de un diseño de red mejorado con un CTA más económico que el CTA del diseño base probaría que la ubicación de los servicios auxiliares en el diseño base es subóptimo. Es así que la relocalización de los equipos de calentamiento y enfriamiento tiene como objetivo rectificar la ubicación sub-óptima de servicios auxiliares únicos y múltiples dentro de un diseño base.

La relocalización de los servicios auxiliares busca un mejor uso de las diferencias de temperatura disponibles en los intercambiadores de calor y mejorar la capacidad de recuperación de calor de la red. En esta metodología, uno o varios diseños de RIC alternativos se producen y optimizan con el modelo de programación no lineal y la metodología con multi-arranque estocástico, para explorar las posibilidades de lograr diseños mejorados con un menor CTA. El procedimiento se puede aplicar de forma evolutiva derivando y optimizando los diseños de redes mediante la relocalización de al menos uno de los calentadores o enfriadores de la red, o la incorporación de nuevos calentadores o enfriadores.

#### 3.1. Reglas para la relocalización de calentadores

Zamora y col. [5] establecen criterios para identificar un calentador en particular como un buen candidato para la reubicación; también incluyen una serie de cinco reglas asociadas a estos equipos identificados previamente, que guían los cambios topológicos a realizar para la mejora de un

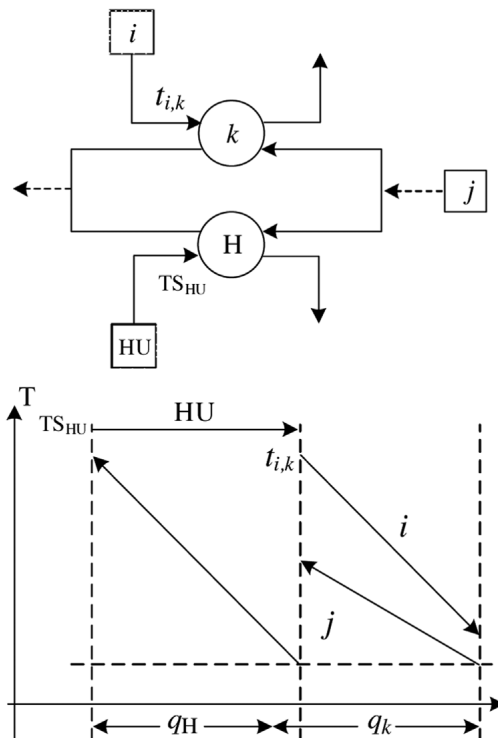




diseño base; se pueden establecer reglas equivalentes y recomendaciones para la relocalización de enfriadores.

Consideremos como referencia que en un diseño base, la secuencia de intercambio de calor correspondiente a una corriente de proceso fría  $j$  incluye un calentador  $H$  colocado junto a un intercambiador de recuperación de calor  $k$  que involucra una corriente caliente  $i$  y la corriente fría  $j$ . También, supongamos que la temperatura de suministro del servicio auxiliar de calentamiento es  $TS_{HU}$  y la temperatura de entrada de la corriente caliente  $i$  al intercambiador de recuperación de calor es  $t_{i,k}$ .

Como se ilustra en la Figura 1, si el calentador se ubica en un arreglo en paralelo con el intercambiador de recuperación de calor  $k$ , entonces el calentador es un buen candidato para la relocalización. En este caso, el calentador podría reposicionarse en un arreglo en serie junto al intercambiador de calor  $k$ , ya sea en el lado caliente o en el lado frío del equipo. Otra posibilidad podría ser mantener el arreglo en paralelo e incluir un calentador adicional en serie con la sección en paralelo; con el nuevo calentador en cualquiera de los lados del arreglo en paralelo. Además, si la disposición en paralelo del diseño base implica más de dos subcorrientes de proceso, entonces el calentador también podría reubicarse en serie en cualquiera de las subcorrientes involucradas.



**FIGURA 1.** El calentador  $H$  es un buen candidato para relocalización.

Esta es la regla de relocalización número 3, para el detalle de las cuatro reglas restantes se puede revisar Zamora y col. [5]. Para mostrar la implementación de la metodología presentada en este trabajo se desarrolla el siguiente caso de estudio.

## 4. CASO DE ESTUDIO

Este caso de estudio consiste en mejorar un diseño de red de intercambio de calor desarrollado por Briones y Kokossis [7]. El problema involucra seis corrientes de proceso calientes y cuatro corrientes de proceso frías; los servicios auxiliares disponibles son vapor y agua de enfriamiento. Los datos de las corrientes y la información de costos se presentan en la Tabla 1. Para desarrollar el diseño de la red base, los autores utilizaron un enfoque de programación conceptual para la síntesis de RIC. Su enfoque combina el análisis de punto de pliegue con programación matemática, lo que permite el desarrollo de diseños de redes con diferentes niveles de complejidad, que pueden incluir desvíos de flujo y mezclado no isotérmico de subcorrientes de proceso.

Un diseño de la red base para este ejemplo fue generado por Briones y Kokossis [7] a partir de un  $HRAT = 30^\circ \text{C}$ , sin restricciones en el diseño de la red. Este diseño se presenta en la Figura 2 con valores revisados para  $CTA = \$5,981,432.04$ ,



un total de calor recuperado igual a 23151.5 kW y área total de intercambio de calor de 58240.99 m<sup>2</sup>; el diseño incluye once intercambiadores de calor; de los cuales siete son recuperadores, dos enfriadores y dos calentadores. Tenga en cuenta que el calentador asignado a la corriente fría C3 se coloca en una posición extrema en una disposición paralela con el intercambiador de calor con etiqueta número 2. El diseño de la red incluye tres divisores y siete subcorrientes de proceso. En términos de CTA, el diseño de la red base en la Figura 2 es el mejor de los siete diseños presentados por Briones y Kokossis [7] para el problema abordado.

**TABLA 1. Datos para el Caso de estudio (Briones y Kokossis [7])**

Corriente	TS (°C)	TO (°C)	F (kW °C <sup>-1</sup> )
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	-

$h = 0.05 \text{ kW m}^{-2} \text{ °C}^{-1}$  para todas las corrientes.

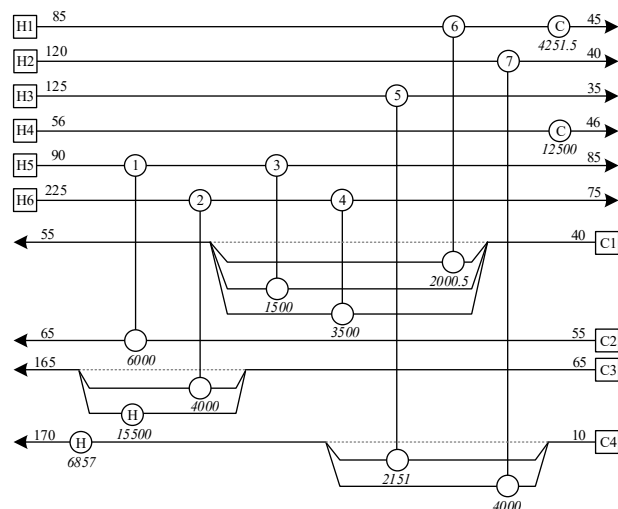
Costo de intercambiadores de calor (\$) = 300 [Área (m<sup>2</sup>)].

Tiempo de vida de la planta = 5 años.

Tasa de interés = 0 %.

Costo de servicio auxiliar de calentamiento = 100 \$ kW<sup>-1</sup> año<sup>-1</sup>.

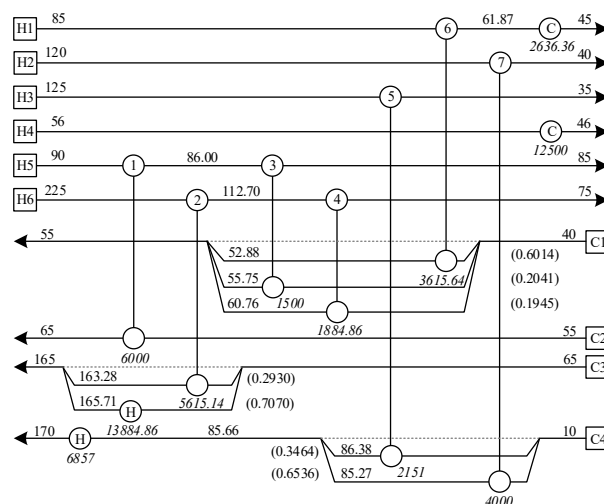
Costo de servicio auxiliar de enfriamiento = 15 \$ kW<sup>-1</sup> año<sup>-1</sup>.



**FIGURA 2.** Diseño base con CTA reportado de \$5,980,000.00 (Briones y Kokossis [7]) y CTA revisado de \$5,981,432.04 (cargas térmicas (kW) en cursiva).

## 5. RESULTADOS

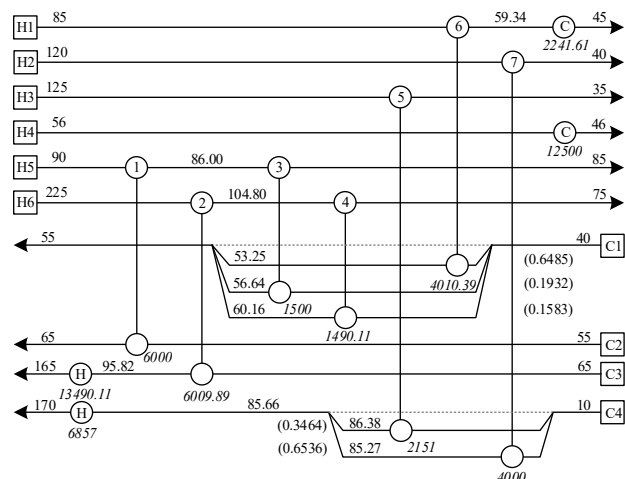
Mediante la aplicación de la metodología propuesta al diseño base, se utiliza la Etapa 1 para investigar posibles mejoras en el CTA del diseño base, mediante la generación y solución del modelo de PNL asociado a la topología de red sin cambios estructurales. Al optimizar los valores de las variables de decisión, se produce el diseño mejorado presentado en la Figura 3 con una recuperación de calor de 24,766.64 kW, un área total de intercambio de calor de 60,292.39 m<sup>2</sup> y un CTA reducido = \$5,918,774.37.



**FIGURA 3.** Diseño de red optimizado en Etapa 1 con CTA = \$5,918,774.37 (cargas térmicas (kW) en cursiva, temperaturas (°C) en fuente normal y fracciones de flujo entre paréntesis).

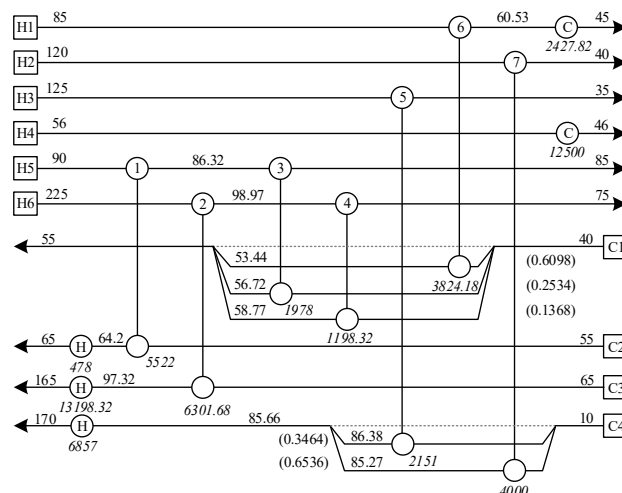
En la Etapa 2 de la metodología, se aplica la estrategia de relocación de servicios auxiliares presentada. Es así, que el calentador ubicado al extremo de la corriente C3 colocado en un arreglo en paralelo en el diseño de red base, se relocaliza en la posición extrema usual en un arreglo en serie; el número de divisores de flujo se reduce de tres en el diseño original, a dos en la nueva topología de red. La topología alternativa es optimizada mediante la misma estrategia descrita en la Etapa 1, para obtener el diseño de red mejorado detallado en la Figura 4, el cual presenta una recuperación de calor igual a 25,161.39 kW, un área total de intercambio de calor de 60,646.90 m<sup>2</sup> y un CTA = \$5,894,648.77.





**FIGURA 4.** Diseño de red producido en Etapa 2 con CTA = \$5,894,648.77 (cargas térmicas (kW) en cursiva, temperaturas (°C) en fuente normal y fracciones de flujo entre paréntesis).

Adicionalmente es factible extender la metodología mediante la adición de calentadores y enfriadores no presentes en el diseño base para identificar cambios estructurales favorables que conduzcan a una secuencia de recuperación de calor alternativa y en consecuencia a una posible disminución en el CTA. Para esto, el diseño de red descrito en la Figura 4 se enriquece con enfriadores adicionales en posición extrema sobre las corrientes H2, H3, H5 y H6, y calentadores extremos sobre las corrientes C1 y C2. La optimización de la topología extendida descarta todos los enfriadores agregados y el calentador adicional para C1, pero mantiene el nuevo calentador en la corriente de proceso C2, determinando el mejor diseño de red presentado en la Figura 5, con un CTA = \$5,892,042.18; lo que representa una reducción de \$89,389.86 (1.494%) con respecto al CTA del diseño base. El diseño de la Figura 5 cuenta con un total de doce intercambiadores de calor, con un área total de 60,246.55 m<sup>2</sup> y un nivel de recuperación de calor igual a 24,975.18 kW, que corresponde aproximadamente a un HRAT equivalente = 24 °C. Los diseños de las Figuras 4 y 5 representan a las mejores soluciones reportadas para el problema de síntesis de RIC abordado.



**FIGURA 5.** Diseño final de red obtenido con la metodología desarrollada, con un CTA = \$5,892,042.18 (cargas térmicas (kW) en cursiva, temperaturas (°C) en fuente normal y fracciones de flujo entre paréntesis).

## 6. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado la implementación de una metodología de relocalización de servicios auxiliares para optimizar redes de intercambio de calor e identificar oportunidades de mejora en el CTA de algunos diseños de red pre-establecidos. La metodología implementada está compuesta por dos etapas, en la primera etapa se busca mejorar el diseño base desde el punto de vista del CTA, optimizando los valores de las variables de decisión; en la segunda etapa se busca mejorar la topología de la red con una ubicación óptima de los calentadores y enfriadores y niveles óptimos de consumo de servicios. Se mostró la aplicación de una regla heurística con el fin de identificar un calentador como un candidato potencial para la relocalización y sugerir modificaciones estructurales para el desarrollo de topologías alternativas de red. Se mostró también la propuesta de enriquecimiento de las redes de intercambio, colocando calentadores y enfriadores que no están presentes en las corrientes de proceso en el diseño que se tome como base. Se abordó un caso de estudio de la literatura con un número de corrientes que le otorga un grado de dificultad considerable, además de que el diseño tomado como base tiene una topología que es un reto capturar con un modelo generalizado y se demostró que la estrategia propuesta es efectiva al combinar la optimización del diseño de red establecido, con la investigación de posiciones alternativas de calentadores y enfriadores, fue posible alcanzar mejoras en el CTA e identificar los diseños de red con el menor costo en





comparación con lo reportado en la literatura para el caso de estudio abordado.

## REFERENCIAS

- [1]. Gadalla MA, *A novel graphical technique for pinch analysis applications: energy targets and grassroots design*, Energy Conversion Management. Vol. 96, pp. 499–510 (2015). 10.1016/j.enconman.2015.02.079.
- [2]. Aguitoni MC, Pavão LV, Siqueira PH, Jiménez L and Ravagnani MASS, *Heat exchanger network synthesis using genetic algorithm and differential evolution*, Computers and Chemical Engineering. Vol. 117, pp. 82–96, (2018). 10.1016/j.compchemeng.2018.06.005.
- [3]. Wan Alwi SR and Manan ZA, *Simultaneous energy targeting, placement of utilities with flue gas, and design of heat recovery networks*, Applied Energy Vol. 161, pp. 605–610, (2016). 10.1016/j.apenergy.2015.06.013.
- [4]. Na J, Jung J, Park C and Han C, *Simultaneous synthesis of a heat exchanger network with multiple utilities using utility substages*. Computers and Chemical Engineering. Vol. 79, pp. 70–79, (2015). 10.1016/j.compchemeng.2015.04.005.
- [5]. Zamora JM, Hidalgo-Muñoz MG, Pedroza-Robles LE and Núñez-Serna RI, *Optimization and utilities relocation approach for the improvement of heat exchanger network designs*. Chemical Engineering Research and Design, Vol. 156, pp. 209-225, (2020). 10.1016/j.cherd.2020.01.024
- [6]. Núñez-Serna RI and Zamora JM, *NLP model and stochastic multi-start optimization approach for heat exchanger networks*. Applied Thermal Engineering. Vol. 94, pp. 458–471, (2016). 10.1016/j.applthermaleng.2015.10.128.
- [7]. Briones V and Kokossis AC, *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). 10.1016/S0009-2509(98)00235-8





## Photocatalytic degradation of phenol using Cu on MCM-41 catalysts prepared by CVD

YULIANA L. RODRÍGUEZ DE LUNA<sup>1</sup>, ALAN BAÑUELOS FRÍAS<sup>2</sup>, CLAUDIA Y. VALERO LUNA<sup>2</sup>, LAURA A. ROMERO DE LEÓN<sup>3</sup>, RUTH P. VILLAMIL AGUILAR<sup>4</sup>, JESÚS A. LÓPEZ GAONA<sup>4</sup> AND LEO ALVARADO PEREA<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Universidad Autónoma de Zacatecas, Unidad Académica de Ciencias Químicas, Zacatecas, 98160, México.

<sup>2</sup> Universidad Autónoma de Zacatecas, Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica, Zacatecas, 98000, México.

<sup>3</sup> Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, CDMX, 07320, México.

<sup>4</sup> UAM-Iztapalapa, Departamento de Química, CDMX, 09340, México.

<sup>5</sup> Universidad Autónoma de Zacatecas, Unidad Académica de Ciencias Químicas y Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica, 98160, México

Corresponding author.: Leo Alvarado Perea (e-mail: leoap@uaz.edu.mx).

### ABSTRACT

The problem of environmental pollution derived from industrial processes and human life is gaining relevance, especially on the water topic. Phenol is an organic compound used in a wide variety of industrial processes and products for human consumption, such as medicines, synthetic fibers, abrasives, etc. Phenol can become reactive species even after water treatment by conventional methods. In this work, mesoporous MCM-41 materials modified with Al and Cu by Chemical Vapor Deposition (CVD) were used as an alternative in the degradation of phenol in a photocatalytic reactor. Al provides an acidic character to the mesoporous materials, which directly influences the modifications of the CVD support and the photocatalytic activity. All catalysts were characterized by X-ray Diffraction (XRD), Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP), and Nitrogen Physisorption. Catalyst with surface areas c.a.  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  were obtained. The acidity of the catalysts presented an important influence; a low content may be insufficient for the creation of acid sites while a high content might provoke hindrance steric and weak acid sites. In the phenol photodegradation reaction, the material with a Si/Al ratio of 60 revealed the best performance.

**KEYWORDS:** MCM-41, phenol, photocatalysis, polluted water.

### 1. INTRODUCTION

Water is considered the key resource for the preservation of life on earth as we know it. As the world has developed industrially, the demand for this valuable resource has increased as it is necessary to carry out many processes such as steam generation, cooling, dissolution, etc. The industrial processes of all the products we consume today also require chemical reagents that are potentially toxic if not treated properly. Each product consumed represents an ecological footprint as waste that can potentially end up contaminating the soil, water, and the air [1].

The use of products such as medicines, fertilizers, varnishes, adhesives, etc., involves the release of micro-pollutants derived from various organic compounds, including phenolic compounds that can harm the environment due to their reactivity. Phenol is an organic compound derived from benzene, is a colorless, white solid with intense and irritable odor, inflammable, very soluble in water, and vaporizes slowly. In Mexico, the Environmental Protection Agency (EPA) found the presence of phenol in 595 of the 1,699 sites that contain hazardous waste and are under federal jurisdiction. The Mexican legislation establishes in NOM-CCA-031-ECOL / 1993 that the maximum permissible limit is 0.5 mg/l for the concentration of phenol wastewater. Exposure to phenolic pollutants is associated with cardiovascular disease, intestinal damage and can cause vomiting and lethargy in children. In marine fauna such as trout, salmon, and eels, it is bioaccumulative [2].

When phenolic compounds reach treatment plants where conventional degradation methods are followed, due



to their reactivity, chlorophenols are produced, which even at very low concentrations cause highly unpleasant organoleptic characteristics. In addition, being a recalcitrant compound makes its handling more difficult [3]. For these reasons and because it is a compound studied extensively in photocatalysis, phenol is the model compound.

Advanced oxidation processes (POA) arise as a complement to conventional biological treatments for the mineralization of organic compounds in water. Heterogeneous photocatalysis is a process that can be modified to each case study, different sources of radiation, types of reactors, model pollutants, and photocatalysts can be used [4,5]. So it is a subject that is in scientific development with the incorporation of new materials, solar collectors, etc.

MCM-41 is a mesoporous solid that has a high surface area, pore uniformity, thermal stability, and chemical stability [6]. When Al is added in the synthesis, its acidity is modified and it favors the incorporation of metals sensitive to photocatalytic activity [7]. There is a wide variety of techniques for the synthesis of photocatalysts, for example, CVD, sol-gel, impregnation, reflux, precipitation, etc. The CVD technique offers thin films, high dispersion of the active phase, and the coating of different geometries [8].

In the research group, there is a history of works related to CVD where the necessary experimental parameters are determined. For the research line corresponding to recently created photocatalysis, the works are under development to find the experimental parameters that fit each specific project [9].

In this research work, the use of catalysts prepared by the CVD technique is proposed as an alternative for the degradation of organic pollutants in water using MCM-41 modified by Al and Cu as semiconductor metal. All materials were characterized using different characterization techniques. Interesting results were obtained and they are presented in the next sections.

## 2. EXPERIMENTAL

In this section, the methodology for the synthesis, characterization, and catalytic testing of the material Cu/AlMCM-41 in the phenol photodegradation reaction are described.

### 2.1. Synthesis of Cu/AlMCM-41

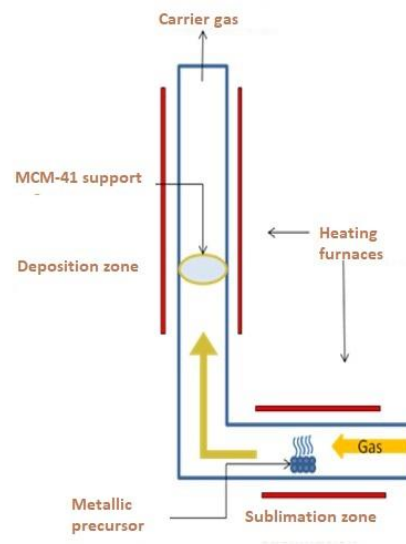
MCM-41 materials were synthesized with different Si/Al ratios ( $\infty$ , 150, 60, 16 and 5). All materials were prepared using the procedure reported by Alvarado Perea et al. Al [10]. Sodium aluminate ( $\text{NaAlO}_2$ ) was used as the Al source

for the modification of MCM-41. All samples were calcinated at 600 °C during 6 h with a heating rate of 5 °C/min.

All MCM-41 materials were doped with Cu using the Chemical Vapor Deposition (CVD) technique. The chemical system to perform this procedure is shown in Figure 1 where an "L" shape form fixed bed glass tubular reactor was used. The reactor has an internal diameter of 0.5 cm, a vertical length of 30 cm, and a horizontal length of 27 cm. This system contains two different heating zones, the sublimation zone and the deposition zone. The temperatures in the sublimation and deposition zone are 190 °C and 300 °C, respectively.

In a typical experiment, 0.2 g of each synthesized MCM-41 materials were placed at the deposition zone. A  $\text{N}_2$  flow was used for cleaning the surface of these materials. The rate flow was maintained at 10 mL/min during 1 h at 300 °C.

Cu (II) acetylacetonate was used as Cu precursor and 0.02 g were placed at the sublimation zone. There, this compound was sublimated and transported to the deposition zone by using  $\text{O}_2$  as transporting and reacting gas with a flow of 30 mL/min during 1.5 hours.



**FIGURE 1.** Schematic representation of the Chemical Vapor Deposition, CVD reactor.

### 2.2. Characterization

X-ray powder diffraction (XRD) data were obtained using the X'Pert PRO diffractometer by PANalytik using Ni-filtered Cu

K $\alpha$  radiation. The generator was operated with a voltage of 40 kV and a current of 40 mA. A small amount of catalyst

was placed on a silicon wafer and covered with a layer of petroleum jelly. All samples were scanned in the  $2\theta$  region ( $1^\circ$ - $90^\circ$ ) with a step size of  $0.016^\circ$  using a scan time of 10 s per step.

Nitrogen physisorption analysis was performed at  $-196^\circ\text{C}$  using a Quantachrome Nova2200e analyzer. Before adsorption, the samples were degassed for 24 h at  $110^\circ\text{C}$  in a vacuum. Between 10 and 20 mg of sample were used for the measurements. The specific surface areas were calculated from the linear parts of the BET graphs, while the pore volume was evaluated using the isotherm at a relative pressure of 0.995. For pore size distribution calculations, the BJH method was used. The Induced Coupling Plasma (ICP) Mass Spectrometry technique allowed us to appreciate the percentage of Cu present in each catalyst.

## 2.3. Photocatalytic activity testing

To evaluate the photocatalytic activity, a system consisting of a square metal box equipped with a stirrer, two UV lamps, and a reactor with a capacity of 150 mL was used. The system has a fan at the top to prevent overheating of the reactor due to the exothermic reaction. Figure 2 shows a diagram of the photocatalytic reactor.

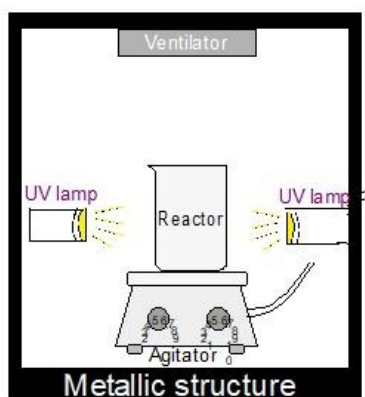


FIGURE 2. Photocatalytic reactor scheme

In the reactor, 50 mL of phenolic solution with a concentration of 10 ppm and 50 mg of catalyst were placed and stirred to establish equilibrium. With a graduated syringe and  $0.22\ \mu\text{m}$  filters, 8 samples of 1 mL were taken during 6 hours at different time intervals; at  $t=0$ ,  $t=30$ ,  $t=60$ ,  $t=120$ ,  $t=180$ ,  $t=240$ ,  $t=300$  and  $t=360$  min, which were subsequently diluted with deionized water. The experiments were carried out at room temperature. The first two samples were taken without turning on the UV lamps to achieve phenol adsorption on the catalyst surface.

To analyze the behavior of the catalysts in the phenol degradation reaction, the UV-Visible spectrophotometry technique was used. The spectra were taken using a quartz cell and deionized water as a blank. The Spectrophotometer UV5200S was calibrated using the MetaSpec software. After filtration, it was verified that the samples were colorless and without particle content. Subsequently, 1 mL of each sample was placed in quartz cells, previously rinsed with a small volume of the same sample, and diluted with 2 mL of deionized water. In the software, a scanning range of  $\lambda=200$  to 400 nm was set since the characteristic peak of phenol occurs at  $\lambda=270$  nm.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 Characterization

Figure 3 shows the diffractograms obtained for the Cu/AlMCM-41 materials for the different Si/Al ratio on the scale of  $1^\circ \leq 2\theta \leq 10^\circ$ . For these spectra it is possible to observe that the catalysts obtained by the CVD technique preserves the structural properties of the support. It is expected that when aluminum is introduced to the structure, a variation will occur; however, if this variation is too large, it means that the support does not have thermal or chemical stability.



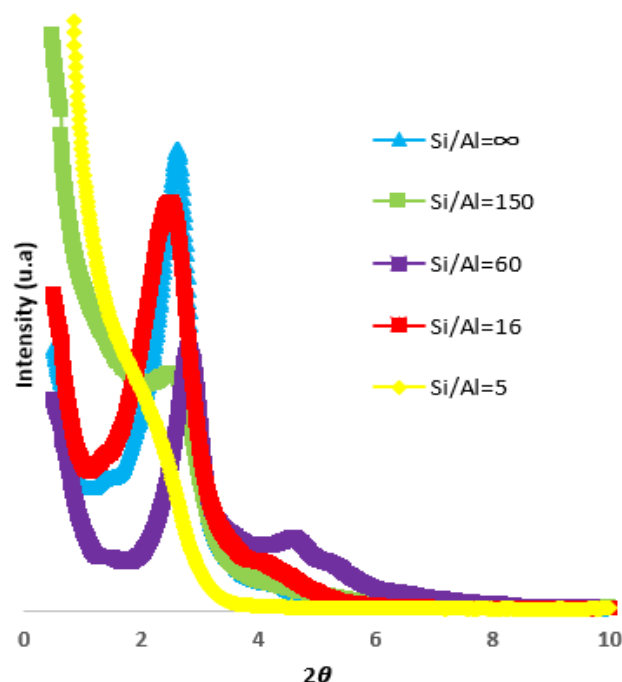
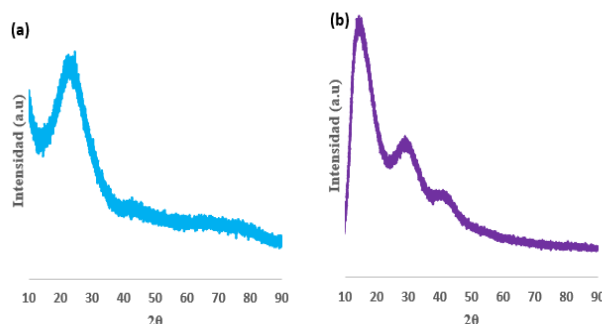


FIGURE 3. XRD for low-scale Cu/AlMCM-41 material.

MCM-41 in its pure state presents a characteristic peak at  $2\theta = 2.60$  and has a hexagonal structure [10]. The infinite Si/Al relationship does not contain Al and, the plane 100 can be seen in the expected range. The planes 110 and 200 between 4 and 6 are also appreciable, so it is the point of comparison for the remaining relationships. The Si/Al ratios 16 and 60 show defined peaks of good intensity, so it can be asserted that they have an adequate degree of ordering. Although the Si/Al ratio of 150 does not contain a large amount of aluminum, it does not present a defined peak, if not attenuated, so the ordering, in this case, decreases due to possible modifications during the heat treatment in the CVD technique. In the case of the Si/Al=5 ratio, no distinct peak was observed, indicating that the degree of hexagonal ordering expected for MCM-41 is low and will probably not have good catalytic activity in photocatalysis reactions. The peaks are shifted to the left due to the addition of Cu and Al to the MCM-41 structure. The variation in the behavior for the latter ratio is associated with the high Al content since, in these cases, steric hindrance phenomena or clumping can occur, affecting the ordering of the hexagonal one-dimensional channels of MCM-41.

Long-range XRD results for the Cu/AlMCM-41 with a Si/Al ratios of infinity and 60 are shown in Figure 4. In this picture, large-

scale diffractograms ( $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ ), characteristic peaks can be observed that are attributed to the presence of Cu oxides. These peaks are shown in a  $2\theta$  range of 30–50. The formation of Cu oxides is verified for the Si/Al 60 ratio, which presents two



defined peaks of good intensity between 30–50.

FIGURE 4. Long-scale XRD for (a) Cu/AlMCM-41 Si/Al infinity and (b) Cu/AlMCM-41 Si/Al 60.

It is common for CuO to form in the stools with  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ , but the presence of  $\text{Cu}_2\text{O}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  cannot be ruled out in addition to the fact that they could be found inside the pores or superficially [11]. In the case of the Si/Al=∞ ratio, peaks are weakly observed without intensity or definition within the range.

The percentage of Cu deposited was determined by ICP. It is important to mention that, when there are no appreciable peaks in the XRD diagram, there are two possible explanations; the first is that, in effect, there is no formation of Cu oxides and the second is that the Cu oxides that do form do so in highly dispersed particles, so the technique is not able to detect their formation.

Nitrogen physisorption characterization of the Cu/AlMCM-41 materials was also carried out. Thus, adsorption isotherms are very valuable for the study of mesoporous materials since in them, it can be seen if the CVD technique effectively offers pore diameters in the range of this type of materials. These results are depicted in Figure 5. It can be seen that for these materials offered type IV isotherms which are distinctive from them according to the classification of the

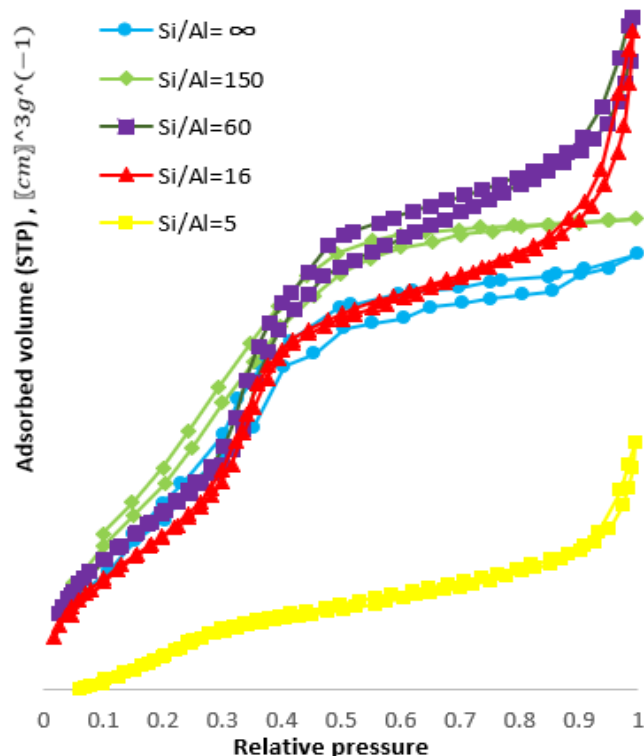




International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).

**FIGURE 5.** Nitrogen adsorption isotherms of Cu/AlMCM-41 materials at different Si/Al ratio.

Figure 5 shows the adsorption isotherms of Cu AlMCM-41 materials with different Si/Al ratios. In all samples, the characteristic hysteresis loop of mesoporous materials is present, which is related to the phenomenon of capillary



condensation. The phenomenon of capillary condensation is appreciable when the adsorption behavior is different from the desorption behavior. The approximate range in which it occurs is a relative pressure between 0.3-0.5 [10].

Table I presents the nitrogen physisorption data of the Cu/AlMCM 41 materials, where it can be verified, using the pore diameter data, that the materials obtained belong to mesoporous materials.

**TABLE 1.** Nitrogen physisorption data of Cu/AlMCM-41 photocatalysts

Catalyst Si/Al ratio	BET specific surface ( $\frac{m^2}{g}$ )	Pore volume ( $\frac{cm^3}{g}$ )	Pore diameter BJH (nm)
$\infty$	1189	0.38	3.45
150	1370	0.43	3.46
60	1031	1.35	3.02

16	936	1.32	3.01
5	449.5	0.59	3.27

Si/Al ratios 60, 16, 150, and infinite are maintained in the surface area range of 1000 m<sup>2</sup>/g, characteristic of the MCM-41 [12]. In the case of Si/Al= 5 ratio, the surface area is about half of what is expected and is attributed to the difficulty of Al incorporation into the MCM-41 structure because of the high Al content.

Cu quantification was also carried out using the ICP technique which allowed to confirm the Cu incorporation into or into the MCM-41 materials. These results can be observed in table II. From this, it can be recognized that the photocatalyst with a Si/Al ratio of 60 revealed the highest Cu content, followed by 16, 150, 5 and infinity. From these results it can be observed that the Cu incorporation into or onto the MCM-41 was successful by using the interesting CVD technique. Also, the results revealed that the Al plays an important role for the amount of cooper that can be incorporated. Thus, this might open interesting possibilities of future research in this field.

**TABLE 2.** ICP results of Cu/AlMCM-41 photocatalyst

Si/Al ratio	ppm	Wt. %	Average
$\infty$	156.863	0.016	0.008
	0.000	0.000	
150	269.23	4.792	0.026
	246.15	0.025	
60	2015.38	0.202	0.190
	1784.62	0.178	
16	1769.23	0.177	0.172
	1661.54	0.166	
5	196.08	0.020	0.014
	74.07	0.007	

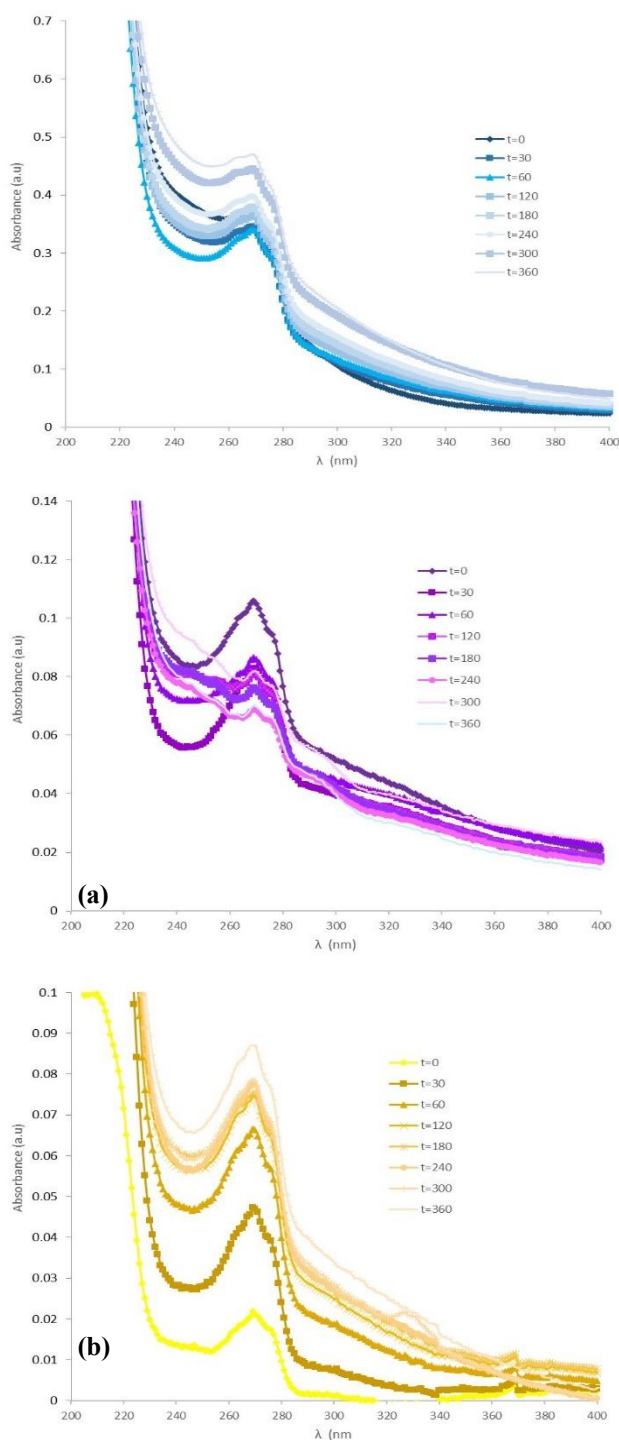
The disadvantage of this characterization technique is that we cannot appreciate how the Cu oxides are present in the catalyst. If the Cu oxides are not deposited inside the pore and are present on the surface, the interaction between the reacting species do not take advantage of the acid sites formed due to the presence of Al. If the acid sites are superficial, there is the possibility of particle agglomeration due to the action of surface tension that is favored due to a reduced surface area, and if so, the activity in the photocatalytic reaction would be low.

## 3.2 Catalytic activity

Figure 6 illustrates the photocatalytic activity of the Cu/AlMCM-41 materials of; infinity, 60 and 5. The Figure shows the absorbance versus wavelength (λ) and different intervals of time. Changes in the intensity of the bands could be clearly recognized. The characteristic peak of phenol is







**FIGURE 6.** UV-Vis spectra of the Cu/AlMCM-41 materials (a) Si/Al ratio =  $\infty$ , (b) Si/Al ratio = 60 and (c) Si/Al ratio = 5.

reported at  $\lambda = 270$  nm. Therefore, the following discussion is focused on changes of the spectra at this wavelength. From this figure, it is possible to observe an important effect of Cu on the phenol degradation. It seems that the photocatalysts with the minor amount of Cu revealed low performance in photocatalytic activity. No significant changes in the UV-vis spectra could be recognized. However, important changes of the UV-vis spectra can be recognized for the case of the photocatalyst with a Si/Al ratio of 60. For this case, the UV-vis band corresponding to phenol underwent important modifications after 3 h of reaction. After this time, this band fade. This is an indication that phenol is being transformed to other compounds.

The photocatalyst with a Si/Al ratio revealed the highest Cu amount and in previous results reported by Alvarado Perea et al. [10], it was reported that this material revealed a high Bronsted and Lewis acidity. Thus, the presence of both, Cu and acid sites result crucial to succeed in the photodegradation of phenol. However, extensive characterization studies and more systematic experiments would result in a better explanation of the obtained results. The results reported also provided interesting research topics for a better understanding of the different phenomena that take place during the transformation. Thus, more extensive work is considered as future research work.

## 4. CONCLUSIONS

In this work, the synthesis, characterization and photocatalytic testing of Cu/AlMCM-41 were successfully carried out. Using the CVD technique, it is possible to obtain Cu/AlMCM-41 mesoporous materials with different Si/Al ratios that offer different behaviors in the photocatalytic activity for the degradation of phenol. The materials preserve the structural properties characteristics of the MCM-41 materials even after the CVD treatment

The photocatalyst with a Si/Al = 60 ratio evidences the conservation of structural properties, the highest percentage of Cu with 0.19 wt.%. With these properties, it was the only catalyst that was able to degrade phenol under the conditions used. Thus, the presence of Al and Cu result crucial to prepare materials able to degrade phenol as pollutant of water.

More extensive characterization studies are mandatory for a better understanding of the different phenomena that might take place during the chemical reaction. Also, a more





systematic experimental planning results necessary to elucidate and study the intermediate compounds that would be formed during the transformation.

This work demonstrates that it is feasible to deposit Cu in mesoporous materials using the CVD technique and that there is an interaction between these prepared materials and the phenolic solution in the pollutant degradation reaction. In the future, a redesign of the experimental methodology is proposed by modifying variables in the photocatalysis reaction for example pH, radiation and intensity; the incorporation of new materials varying metals and preparation techniques, and in the long term, the migration to more complex molecules found as organic pollutants in water.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank the Max Planck Institute in collaboration with Dr. Tania Wolff and Mr. Francisco de Robles Colón in cooperation with the FRISCO “El Coronel” Mining Unit for collaborating with the ICP analysis.

## REFERENCES

- [1]. E. Moctezuma, M. A. López-Barragán, and B. B. Zermeno-Resendiz, *Rutas de reacción para la degradación fotocatalítica de soluciones de fenol bajo diferentes condiciones experimentales*. Revista mexicana de ingeniería química, Vol. 15, pp. 129-137, 2016. ISSN 1665-2738.
- [2]. S. Bofill-Mas, P. Clemente-Casares, N. Albiñana-Giménez, C. Maluquer de Motes Porta, A. Hundesa Gonfa, and R. Girones Llop, *Efectos sobre la salud de la contaminación de agua y alimentos por virus emergentes humanos*. Revista española de salud pública, Vol. 79, pp. 253-269, 2005.
- [3]. T. E. Félix-Cañedo, J. C. Durán-Álvarez, and B. Jiménez-Cisneros, *The occurrence and distribution of a group of organic micropollutants in Mexico City's water sources*. Science of the Total Environment, Vol. 454, pp. 109-118, 2013. 10.1016/j.scitotenv.2013.02.088.
- [4]. X. Doménech, W. F. Jardim and M. I. Litter, *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, Vol. 2016, pp. 3-26, 2001.
- [5]. Lu, M. *Photocatalysis and water purification: from fundamentals to recent applications*. John Wiley & Sons. (2013). ISBN: 978-3-527-33187-1.
- [6]. X. Chen, L. Huang, G. Ding and Q. Li, *Characterization and catalytic performance of mesoporous molecular sieves Al-MCM-41 materials*. Catalysis letters, Vol. 44 (1-2), pp.123-128, 1997. 10.1023/A:1018968823654.
- [7]. N. La-Salvia, J. J. Lovón-Quintana, A. S. Pagani Lovón and G. Paim Valença, *Influence of aluminum addition in the framework of MCM-41 mesoporous molecular sieve synthesized by non-hydrothermal method in an alkali-free system*. Materials Research, Vol. 20, pp. 1461-1469, 2017. 10.1590/1980-5373-MR-2016-1064.
- [8]. J. Ramírez-Ortiz, T. Ogura, J. Medina-Valtierra, S. E. Acosta-Ortiz, P. Bosch, J. A. de los Reyes and V. H. Lara, *Growth of CuO films on fibreglass by CVD process*. Revista de la Sociedad Química de México, Vol. 44 (3), pp. 215-218, 2000. ISSN 0583-7693.
- [9]. E. G. Rosales-Bañuelos, J. A. López-Gaona, R. P. Villamil-Aguilar, F. J. Tzompantzi-Morales and L. Alvarado-Perea, *Síntesis de catalizadores de óxidos de cobre sobre materiales Al-MCM-41 por medio de la técnica de deposición química de vapor*, en Proc. 15<sup>th</sup> Congreso Mexicano de Catálisis, Monterrey, 2017.
- [10]. L. Alvarado Perea, T. Wolff, P. Veit, L. Hilfert, F. T. Edelmann, C. Hamel and A. Seidel-Morgenstern, *Alumino-mesostructured Ni catalysts for the direct conversion of ethene to propene*. Journal of Catalysis, Vol. 305, pp. 154-168, 2013. 10.1016/j.jcat.2013.05.007.
- [11]. J. Medina-Valtierra, S. Calixto and F. Ruiz, *Formation of copper oxide films on fiberglass by adsorption and reaction of cuprous ions*, Thin Solid Films, Vol. 460, (1-2), pp. 58-61, 2004. 10.1016/j.tsf.2004.01.107.
- [12]. Y. H. Hsien, C. F. Chang, Y. H. Chen, and S. Cheng, *Photodegradation of aromatic pollutants in water over TiO<sub>2</sub> supported on molecular sieves*. Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 31(4), pp. 241-249, 2001. 10.1016/S0926-3373(00)00283-6.





# La disminución de gases de efecto invernadero, una contribución desde la justicia mexicana

NATALIA GASPAR<sup>1</sup>, ERIKA FLORES<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Derecho y C.S. Puebla, 7257, México.

<sup>2</sup> Universidad Del Istmo, Campus Ixtepec, Licenciatura en Derecho, Ixtepec, Oaxaca, 70110, México.

<sup>1</sup> natalia.gaspar@correo.buap.mx

<sup>2</sup> erika\_florest79@bianni.unistmo.edu.mx

**RESUMEN** El presente estudio tiene como objetivo analizar los elementos de la sentencia de Amparo en revisión 610/2019 del Tribunal Constitucional Mexicano y su contribución para contrarrestar la contaminación del aire con impacto en el cambio climático, cuyo efecto es la disminución de gases de efecto invernadero GEI, este pronunciamiento se da con la materialización del derecho a un medio ambiente sano, el estudio es analítico lo cual permite obtener una visión integral de ese derecho, su materialización, y el cumplimiento del Estado mexicano de sus obligaciones internacionales para contrarrestar el cambio climático.

Los métodos utilizados en esta investigación son el analítico y el deductivo, se revisaron diferentes acuerdos, normas de regulación y programas en el ámbito nacional e internacional relacionados con la contaminación del aire, y su relación con la sentencia emitida por el Tribunal para garantizar el derecho al medio ambiente sano, se revisó la parte teórica-doctrinaria del derecho ambiental considerando la ponderación de los principios de la materia.

Con esta investigación se llega a la conclusión del aporte de la justicia en la materialización del derecho a un medio ambiente sano en relación con la calidad del aire, así mismo se contribuye a revelar el medio que utiliza el derecho (a través de la Justicia) para resolver un problema colectivo y difuso, como lo realiza la ciencia aplicada, una contribución más, es revelar como se nutre el sistema jurídico contemporáneo con sentencias innovadoras, en temas actuales y urgentes como lo es la calidad del aire y el cambio climático, elementos que entre otros, conforman el derecho a un medio ambiente sano.

**PALABRAS CLAVE:** Justicia, GEI, Medio Ambiente Sano, Materialización.

## 1. INTRODUCCION

La interminable relación entre salud, economía, medio ambiente y desarrollo es el mayor de los retos para las economías en la actualidad, estos retos han sido establecidos en Agendas mundiales como la 2030 para el Desarrollo Sostenible de la Organización de Naciones Unidas (Sostenible O. D.)<sup>1</sup>, Acuerdo De Kyoto y Acuerdo De París;

2015, todos los Estados Miembro de las Naciones Unidas aprobaron 17 objetivos como parte de la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible, en la cual se establece un plan para alcanzar los

<sup>1</sup> (Sostenible O. d.) La agenda para el Desarrollo sostenible, 17 Objetivos para las personas y para el planeta. Los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) constituyen un llamamiento universal a la acción para poner fin a la pobreza, proteger el planeta y mejorar las vidas y las perspectivas de las personas en todo el mundo. En





como medidas urgentes para el desarrollo de las economías y protección al medio ambiente. Alcanzar este objetivo no es sencillo máxime para economías emergentes como la de México, cuya planeación económica, crecimiento y producto interno bruto<sup>2</sup> se centran en los sectores energéticos y las empresas de transformación.

México ha presentado a lo largo de los años un crecimiento exponencial de parque vehicular, que se ha concentrado principalmente en los grandes centros urbanos del país como la Ciudad De México, Guadalajara, Monterrey, en estos Estados se han identificado elevados niveles de emisión de gases de efecto invernadero que llegan a la atmósfera principalmente por el transporte y las industrias.

## 2. LA CONTRIBUCION DEL DERECHO CONTEMPORANEO AL CAMBIO CLIMATICO.

Vivimos en la era de verdades implacables, una de ellas es que la naturaleza está mostrando sus límites y que nos encontramos frente a una crisis civilizatoria. (Energía y Crisis Civilizatoria, 2020)

La naturaleza ha tomado el papel principal, iniciando ya un diálogo del humano en armonía con la naturaleza, en esta nueva filosofía denominada "jurisprudencia de la tierra" se revisa como un sistema holístico de gobernanza, se da un gran paso desde lo jurídico para enfrentar esta crisis civilizatoria, en un reconocimiento de los derechos de la naturaleza, poniendo como énfasis la necesidad de cambiar nuestras percepciones, actitudes y comportamientos de antropocéntricos, y desarrollar una teoría y estrategias fundadas en establecer una visión del mundo centrada en la Tierra (A/71/266, 2017).

La resolución de las Naciones Unidas en el 2020, pone de manifiesto reconsiderar la relación que se lleva hasta hoy entre el ser humano-naturaleza:<sup>3</sup>

"a fin de discutir la relación entre la armonía con la naturaleza y la protección de la biodiversidad e inspirar a la ciudadanía y las sociedades a reconsiderar el modo en que

interactúan con el mundo natural en el contexto del desarrollo sostenible (Energía y Crisis Civilizatoria, 2020) "

La relación entre cambio climático y el disfrute de los derechos humanos, se da con evidencia científica que nos advierte de los riesgos que enfrenta la humanidad a causa del aumento global de la temperatura, con fenómenos de desastres naturales con impactos intensos, tales como la extinción de especies, o la proliferación de nuevas enfermedades, como lo ha observado la Organización Mundial de la Salud.

Con repercusiones en el estilo de vida de las personas y por lo tanto en el goce de derechos a una vida digna, a la salud, al agua, al medio ambiente sano, a la alimentación y viviendas adecuadas, entre otros.

La base científica nos ha dado elementos para considerar urgente hacer frente al cambio climático, en el Informe del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre cambio climático, evidenció que a nivel global la temperatura aumentó 0.85 grados centígrados, y se prevé que el aumento sea hasta de 1.5 grados (Síntesis, 2015) este fenómeno se debe principalmente al aumento de las concentraciones de los gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera, los cuales tienen la capacidad de retener el calor emitido.

En el 2018 el IPCC<sup>4</sup> formuló la grave advertencia del calentamiento global y que nos encontramos en la antesala de una serie de acontecimientos climáticos con severos efectos a la vida en el planeta.

Las estrategias que han tomado países como Estados Unidos y Europa con la Green New Deal (Rifkin, 2020, pág. 72); la elaboración de instrumentos jurídicos, no solo de disminución de gases sino hablar de neutralidad climática y de una revolución verde; China ha asumido su compromiso ante la Asamblea de las Naciones Unidas, de una neutralidad de carbono para el 2060, con un 62% del suministro eléctrico basado en renovables y la adopción de energías verdes de segunda generación, es decir, un productor de energía solar de capa fina, tecnología que se aplicará a vehículos. (Rifkin, 2020, pág. 84)

Objetivos en 15 años. Fuente ONU, OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE; disponible en <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/development-agenda/> consultado 20 de enero de 2021.

<sup>2</sup> (Energética P. Q., 2020) Los ingresos públicos del sector energético representan el 6.7 por ciento del Producto Interno Bruto (PIB) nacional; cinco por ciento provienen del sector de hidrocarburos y 1.7 por ciento del sector eléctrico. Del cinco por ciento del sector de hidrocarburos, 4.2 por ciento corresponden a

ingresos petroleros del sector público y el 0.82 por ciento restante atañe a los impuestos para hidrocarburos. fuente PetroQuimex, la revista de la industria energética, disponible en <https://petroquimex.com/datos-del-sector-energetico/>

<sup>3</sup> Resolución de las Naciones Unidas A/ RES/75/220 emitida el 30 de diciembre de 2020.

<sup>4</sup> The Intergovernmental Panel on Climate Change







Entre un amplio bagaje jurídico en materia de cambio climático, políticas públicas, y estrategias de las naciones, todo es tan solo una parte para contrarrestar el problema que enfrentamos, los Tribunales nacionales e internacionales juegan un papel destacable para considerar elementos que impacten y contrarresten al cambio climático, pronunciarse con sentencias que ponen de manifiesto los sectores industriales que contribuyen al deterioro ambiental y al cambio climático como el sector automotriz y el exponencial crecimiento del parque vehicular.

Las sentencias de los tribunales contribuyen al sistema de medidas jurídicas para contrarrestar al cambio climático con lo cual garantizan el derecho humano a un medio ambiente sano, poniendo énfasis en valores y principios de la estructura de los medios ambientales y sociales, considerando entre otros el principio precautorio o de prevención (Sostenible D. d., 1972).<sup>5</sup>

Los tribunales arbitrales en materia de inversión (Stockholm, 2019)<sup>6</sup> son otros espacios jurisdiccionales que ponen de manifiesto disputas en los cuales se discute el interés privado vs. Interés nacional, el interés público o el interés general como el medio ambiente. (Stockholm, 2019)<sup>7</sup> Así el conjunto de prácticas y estrategias jurídicas y judiciales deben estar encaminadas a utilizar al derecho como mecanismo de transformación social teniendo como uno de los fines la defensa del interés colectivo y la promoción de los derechos humanos y la justicia social.

Así como resoluciones paradigmáticas a partir de la controversia iniciada en el 2015 el caso de Urgenda Foundation vs Estado Holandés, en el que el Tribunal Supremo Holandés obliga al Estado a implementar políticas más estrictas en favor del cambio climático, es decir la reducción del 25% de (GEI) para finales de 2020. (CASO KAWAS FENÁNDEZ VS HONDURAS, 2009)<sup>8</sup>

Es importante destacar que otro elemento para contrarrestar los efectos, desde la vía jurisdiccional, lo es el establecimiento de los derechos de la naturaleza, como sujeto

de derecho, tal y como se determina en el Acuerdo Desarrollo Sostenible: armonía con la naturaleza A/71/266 del 2020, en el cual la Asamblea de las Naciones Unidas, considera la Jurisprudencia de la tierra, como un sistema holístico de gobernanza, con principios filosóficos y éticos de la jurisprudencia de la tierra.

Bajo estas directrices observamos que se abre un nuevo frente de protección al medioambiente; que sumado a los planes nacionales y la conciencia humana en la forma de consumir y de transitar a nuevos modelos de producción, se hacen sinergias para nuestra supervivencia.

El reto es unificar no solo el derecho positivo, sino también unificar la conciencia humana en sus hábitos de consumo, concientizar a empresas de producción, sectores de transporte y demás, para juntos poder transitar a nuevos modelos y hábitos de consumo sostenibles, verdes, pensados en una supervivencia basada en un futuro sin contaminación ambiental

El contrarrestar los efectos del cambio climático, también es un asunto en el que el derecho juega un papel determinante para modificar estos efectos, así no solo el marco jurídico internacional y regional que determinan la norma sustantiva y adjetiva, y las normas fundamentales donde se consagran los derechos humanos y las garantías, como el derecho a un medio ambiente sano.

Las resoluciones de los Tribunales Constitucionales Nacionales y Tribunales regionales están rompiendo paradigmas en las sentencias emitidas a favor de garantizar el derecho al medio ambiente sano.

La opinión consultiva OC-23/17 de la Corte Interamericana de Derechos Humanos, adquiere relevancia para todos los países de la región en tanto constituye la primera oportunidad en la que el Tribunal Interamericano se explaya de manera extendida sobre el alcance del derecho al medio ambiente

<sup>5</sup> Un principio no es una regla, por tanto debe ser aplicado en cada caso en base a un juicio de ponderación, es decir casuístico, en la Declaración de Río de 1992, establece el Principio 15, lo referente a criterio de precaución:

Con el fin de proteger el medio ambiente, los Estados deberán aplicar ampliamente el criterio de precaución conforme a sus capacidades. Cuando haya peligro de daño grave o irreversible, la falta de certeza científica absoluta no deberá utilizarse como razón para postergar la adopción de medidas eficaces en función de los costos para impedir la degradación del medio ambiente.

En el Protocolo de Montreal sobre sustancias que debilitan la capa de ozono de 1987, dispone, las partes que concurren a este Protocolo han determinado proteger la capa de ozono con la adición

de medidas precautorias para controlar de manera equitativa las emisiones globales totales de sustancias que la debiliten.

<sup>6</sup> las empresas petroleras principalmente someten las controversias ante estos tribunales de arbitraje de inversión, el total de las controversias hasta el 2018 suman más de 1100 casos relacionados con el medio ambiente.

<sup>7</sup> Green Technology Disputes, <https://sccinstitute.com/media/1059447/green-technology-disputes-in-stockholm.pdf>

<sup>8</sup> caso C/09/456689 / HA ZA 13-1396, <https://www.urgenda.nl/wp-content/uploads/VerdictDistrictCourt-UrgendavStaat-24.06.2015.pdf>





sano y su relación con otros derechos fundamentales. (CASO PUEBLOS KALIÑA Y LOKONO VS SURINAM, 2015)<sup>9</sup>

En esta opinión precisa el derecho al medio ambiente sano tanto en su faz individual como colectiva y distingue el carácter autónomo de este derecho del contenido ambiental que surge de la protección de otros derechos, tales como el derecho a la vida y a la integridad personal.

Así el Tribunal regional establece la obligación de los Estados respecto de la protección y garantía del derecho a la vida y a la integridad personal relacionados con el derecho a un medio ambiente sano; delimita los deberes estatales concernientes al alcance de la jurisdicción medioambiental, entre estos la intervención del Ministerio Público como agente investigador para intervenir en casos en los que generen daños al patrimonio social, a la salud pública y *al medio ambiente*, al consumidor, a bienes o derechos de valor artístico, histórico o paisajístico, en los casos y mediante los procedimientos que las leyes establezcan.

Si bien el panorama jurídico en el ámbito internacional da pasos de frente a la urgencia del cambio climático y el medio ambiente; México ha adoptado medidas internacionales que adecuan el marco jurídico a las directrices internacionales, también es cierto que los avances en política ambiental han sido mínimas contribuciones a los grandes avances y compromisos que han desarrollado otras naciones.

la postura del Tribunal Constitucional mexicano en los últimos años refleja un paso en la protección al medio ambiente, es importante destacar que se deben triplicar esfuerzos y considerar los criterios jurisprudenciales a nivel global.

### 3. LA DEPENDENCIA ENERGETICA MEXICANA EN LA MOVILIDAD Y LAS

### EMISIONES DE GASES DE EFECTO INVERNADERO.

Según el reporte del INEGI para el año 2019 existía un parque vehicular activo de 50,594,282 (Geografía, 2019)<sup>10</sup>, de los cuales:

- 34,710,568 son automóviles
- 458,794 corresponden a camiones de pasajeros
- 10,584,007 corresponden a camiones y camionetas de carga
- 4,840,823 corresponden a motocicletas

Como se desprende del estudio realizado por INEGI, no existe registro de los vehículos híbridos y eléctricos que circulan en el país, lo que nos indica que este sector de consumo automotriz sigue siendo incipiente y de poco interés para el consumidor promedio (Rifkin, 2020, pág. 99)<sup>11</sup>.

Ante los retos internacionales adoptados por México para mitigar la emisión de gases de efecto invernadero, la regulación a este sector ha sido ineficiente, pues según los expertos, se espera que para los próximos años el parque vehicular de motor a combustibles fósiles incremente considerablemente.

México ha establecido estrategias plasmadas en políticas públicas y normatividad cuyo objeto es contribuir a mitigar las emisiones de gases contaminantes, de las que mencionaremos:

#### A. Programas

- **Hoy no circula:** este programa consiste en sacar de circulación semanalmente un 20% del parque vehicular en la zona metropolitana del valle de

<sup>9</sup> Es de destacar que la Corte IDH ya había reconocido la existencia de una relación innegable entre la protección del medio ambiente y la realización de otros derechos humanos, en tanto la degradación ambiental y los efectos adversos del cambio climático afectan el goce efectivo de los derechos humanos (caso “Kawas Fernández vs. Honduras”, Sentencia de 3 de abril de 2009, Serie C No 196, párr. 148). A su vez, en algunos casos sobre derechos territoriales de pueblos indígenas y tribales, el tribunal regional consideró que el derecho indígena a la propiedad colectiva está vinculado con la protección y acceso a los recursos que se encuentran en esos territorios. Asimismo, la Corte IDH reconoció la estrecha articulación del derecho a una vida digna con la protección del territorio ancestral y los recursos naturales. Entre estos antecedentes, podemos mencionar los casos “Comunidad Indígena Yakye Axa vs. Paraguay”, Sentencia 17 de junio de 2005, Serie C No 125, párr. 137; “Comunidad Indígena Sawhoyamaya vs. Paraguay”, Sentencia de 29 de marzo de 2006, Serie C No 146, párr 118; “Pueblo Saramaka vs. Surinam”, Sentencia de 28 de noviembre de 2007, Serie C No 172, párrs. 121 y 122; y “Caso Pueblos Kaliña y Lokono vs.

Surinam”, Sentencia de 25 de noviembre de 2015. Serie C No. 309, párr. 173.

<sup>10</sup> El parque vehicular nacional se conforma por automóviles, camiones y camionetas para pasajeros, camiones para carga y motocicletas. Instituto Nacional de Estadística y Geografía, Disponible en: [https://www.inegi.org.mx/sistemas/olap/consulta/general\\_ver4/M-DXQueryDatos.asp?proy=](https://www.inegi.org.mx/sistemas/olap/consulta/general_ver4/M-DXQueryDatos.asp?proy=)

<sup>11</sup> México, en comparación con las estrategias de descarbonización de otros países, se está quedando fuera de la carrera; lo anterior es así pues como ejemplo potencias como China han proyectado metas ambiciosas para incrementar su parque vehicular eléctrico mediante estrategias de de corte social que permitieron incrementar el uso de vehículos eléctricos en un 21%; Rifkin, Jeremy, El Green New Deal Global, Ed. Paidós, México, 2020, pps. 99







México, se implementó el 20 de noviembre de 1998, y tenía como finalidad la reducción de la contaminación procurando que ese porcentaje de población se quedara en casa en días laborables, cosa que no ocurrió, pues la demanda laboral y la política del programa no contemplaron ausentismo laboral, lo que incrementó el uso de transporte público y en algunos casos la adquisición de otra unidad móvil por familia para no interrumpir la movilidad y actividades diarias desempeñadas con el uso del vehículo particular. Los beneficios de este programa en la actualidad han sido nulos, sumando a su fracaso el exorbitante crecimiento del parque vehicular circulante, aunado a vehículos con tecnología obsoleta que emiten considerables niveles de GEI (ACUERDO QUE ESTABLECE LAS MEDIDAS PARA LIMITAR LA CIRCULACIÓN DE LOS VEHÍCULOS AUTOMOTORES EN LOS MUNICIPIOS CONURBADOS DEL ESTADO DE MÉXICO DE LA ZONA METROPOLITANA DEL VALLE DE MÉXICO (ZMVM) (HOY NO CIRCULA) PARA CONTROLAR Y REDUCIR LA CONTAMINACIÓN, 2014).

- **Programa de verificación vehicular:** en conjunto con la estrategia de Hoy No Circula, se creó paralelamente la estrategia de verificación vehicular, por medio de esta se establecieron centros de verificación que obligaban a los propietarios de vehículos acreditar que la unidad en uso no rebasara los límites de emisiones de gases contaminantes, este procedimiento hacía o hace acreedor al vehículo a una calcomanía en la que se indica la terminación y color que corresponderá al día de la semana en el que la unidad no podrá circular en la ciudad, a excepción de aquellos que con base en su acreditación obtuvieran la calcomanía doble cero; esta permite a la unidad circular todos los días de la semana, bajo el supuesto de que la quema de combustible para la movilidad del vehículo cumple con las normas establecidas para minimizar las emisiones contaminantes, que los índices de contaminación no se redujeron como se tenía planeado (Estado, PROGRAMA DE VERIFICACIÓN VEHICULAR

OBLIGATORIA PARA EL PRIMER SEMESTRE DEL AÑO 2016, 2015)<sup>12</sup>.

## B. Normatividad

- **Imposiciones de corte fiscal: IEPS<sup>13</sup> a las gasolinas:** las normas fiscales nacionales, son consideradas como el ordenamiento nacional con mayor coercitividad en su aplicación, es decir, la imposición o carga fiscal agregada a un producto de consumo habitual no puede ser exento de dicha imposición, generando una contribución automática al momento del acto de consumo.

El consumo de un litro de gasolina se grava los siguientes conceptos:

- a) Primer concepto: el precio base o referencia es aquel que se establece a través de los precios establecidos en Houston y Waterborne, cuyos datos se obtienen mediante las publicaciones que realiza el Platts US MarketScan, cuya finalidad es medir los precios de commodities en los Estados Unidos.
- b) Segundo Concepto: Ajuste por calidad, son aquellos que se aplican a los precios en relación con octanaje y presión de vapor en las gasolinas.
- c) Tercer Concepto: Precios de logística, como cualquier otro producto las gasolinas requieren de un transporte, el cual debemos considerar que es de importación (70% del consumo nacional es importado), a este concepto se suma el almacenamiento, las maniobras de carga y descarga, considerando además las distancias existentes entre el punto de importación al punto de consumo final.
- d) Margen de Mayoreo: el expendio de gasolinas es un negocio que como tal debe obtener un lucro para el empresario; este lucro o utilidad está a consideración del vendedor; lo anterior genera que existan diferencias entre los precios de venta en diversos puntos de una misma localidad; a

<sup>12</sup> Lamentablemente el programa de verificación vehicular trajo mayores oportunidades para la corrupción en el funcionamiento de estos centros, pues casos de ventas de hologramas de verificación eran expedidos sin que la unidad aprobará realmente dicho examen; y entre otras circunstancias, muchos de los usuarios vehiculares

preferían obtener placas de Estados que no contaran con la restricción de circulación dentro del valle de México, lo que provocó

<sup>13</sup> Impuesto sobre Producción y Servicios





este punto es doble sumar que muchas de las empresas expendedoras de gasolinas no entregan los litros completos, lo que significa un incremento fantasma en el consumo de estos energéticos.

e) Cargas Fiscales: las cargas fiscales que se reflejan en las gasolinas constan de los siguientes conceptos:

- a. IEPS 1: cuota de 4.81 pesos para gasolina Magna y 4.06 pesos por litro de gasolina Premium.
- b. IEPS 2: imposición de 12.74 centavos por litro de gasolina.
- c. IVA<sup>14</sup>: Como es de conocimiento general este impuesto corresponde al 16% del valor de la gasolina (Nacional, 2019)<sup>15</sup>.

- **Norma NOM-016-CRE-2016** (Energía C. R., Emite la CRE, Norma de emergencia NOM-EM-005-CRE-2015, Especificaciones de calidad de los petrolíferos, 2016): las Normas Mexicanas relativas a la calidad de las gasolinas, tienen como primer punto de aparición a la Norma de Emergencia NOM-EM-005-CRE-2015, esta norma publicada el 30 de octubre de 2015 en el DOF<sup>16</sup>, tiene como objetivo principal establecer los límites máximos de componentes que generan emisiones de gases de efecto invernadero como resultado de la quema de gasolinas dentro de la Zona Metropolitana del Valle de México, en esta se estableció que a partir de 2016, las gasolinas deben ser UBA<sup>17</sup>, esto es que el contenido de azufre debe ser de 30 ppm<sup>18</sup>, sin que rebase el límite máximo de 80 ppm; el contenido de aromáticos se reduce de un 35% a un 32% y un límite de 25% en la ZMVM<sup>19</sup>; en cuanto al contenido de olefinas<sup>20</sup> se redujo de un 12.5% a un 11.9% en zonas metropolitanas, y en el resto del país se disminuye de un 15% a un 12.5%, para el

Valle de México continúa el 10% de su contenido; en cuanto al benceno<sup>21</sup> se fija en 1% para zonas metropolitanas y se reduce de 3% a 2% en el resto del país. El gobierno de México realiza la siguiente manifestación al respecto *“Es necesario resaltar que las medidas y reducciones referidas anteriormente permitirán, en gran parte, mejorar la calidad del aire en zonas metropolitanas y, de no regularse la calidad de los combustibles, se propiciara a la emisión de contaminantes a la atmósfera que impactarían directamente en la salud y el medioambiente* (Energía C. R., Emite la CRE, Norma de emergencia NOM-EM-005-CRE-2015, Especificaciones de calidad de los petrolíferos, 2016)”.

La norma anunciada anteriormente es el centro de interés del presente análisis, su importancia radica es ser no solo un instrumento de control de emisión de gases de efecto invernadero, es una normativa construida para proteger la salud de los mexicanos, al controlar en su texto los límites de contaminantes y cancerígenos adicionados en las gasolinas de consumo diario.

El 29 de agosto de 2016 se publica en el Diario Oficial de la Federación el “ACUERDO POR EL QUE LA COMISIÓN REGULADORA DE ENERGÍA EXPIDE LA NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-016-CRE-2016, ESPECIFICACIONES DE CALIDAD DE LOS PETROLÍFEROS”; dentro de las especificaciones de este acuerdo localizamos que los parámetros anteriores se mantienen a excepción del uso de oxigenantes en las gasolinas, que para las zonas ZMVM, ZMG, ZMM<sup>22</sup> se establece en 1.0 a 2.7 máximo y 2.7 máximo para el resto del país; haciendo la CRE<sup>23</sup> las siguientes aclaraciones:

- a) Se permite el uso de metil-ter-butil éter (MTBE), etil-ter-butil éter (ETB) y ter-amil-metil-éter (TAME) como oxigenantes en gasolinas Regular y Premium hasta en un contenido máximo

<sup>14</sup> Impuesto al Valor Agregado

<sup>15</sup> Para marzo de 2021, el precio de la gasolina regular en México es de \$20.19 pesos y el precio de la gasolina premium es de \$21.825 pesos en promedio a nivel nacional, si bien es cierto el precio del combustible es elevado, también lo es que su alto costo no desincentiva su consumo, ello es así por que México requiere de movilidad constante para todas las actividades diarias, Fuente PI, PRETO INTELLIGENCE, consultado el 7 de abril de 2021, disponible en: <https://petrointelligence.com/precios-de-la-gasolina-y-diesel-hoy.php>

<sup>16</sup> Diario Oficial de la Federación

<sup>17</sup> ultra baja en azufre

<sup>18</sup> Ppm; partes por millón

<sup>19</sup> Zona Metropolitana del Valle de México

<sup>20</sup> Precursoras de ozono troposférico y dañinas para la salud humana.

<sup>21</sup> Componente cancerígeno

<sup>22</sup> Zona Metropolitana del Valle de México, Zona Metropolitana de Guadalajara, Zona Metropolitana de Monterrey.

<sup>23</sup> Comisión Reguladora de Energía





de 2.7% masa de oxígeno en el petrolífero, en todo el territorio nacional.

- b) Se prohíbe el uso de etanol en la ZMVM, ZMG y ZMM. Se permite un contenido máximo de 5.8% en volumen de etanol anhidro como oxigenante en gasolinas Regular y Premium, en el resto del territorio nacional, en cuyo caso, por las características físico-químicas de este aditivo, debe ser mezclado durante la carga de los autotanques en las instalaciones de almacenistas y distribuidores en el punto más cercano previo al expendio al público.
  - c) Precio al uso de cualquier otro oxigenante se deberá atender los dispuesto en el numeral 4.3. de la Norma.
  - d) Cuando se importen gasolinas para mezcla final o produzcan en territorio nacional gasolinas Premium y/o Regular, y se vayan a aditivar con etanol como oxigenante, se deberá estar a los dispuesto en el numeral 4.1. de la Norma relativo a la Gasolina para mezcla final (Energía S. d., 2016).
- Asimismo, el siete de febrero del 2020, se publica en el Diario Oficial de la Federación el **ACUERDO por el que la Secretaría de Energía Aprueba y publica la actualización de la Estrategia de Transición para promover el Uso de Tecnologías y combustibles más limpios, en términos de la Ley de Transición energética; del análisis de dicho acuerdo es preciso señalar lo siguiente;** dentro de los objetivos a alcanzar se contemplan la seguridad y eficiencia energética; mayor uso de energías limpias, uso de nuevas tecnologías en sectores productivos y de obtención de energía; se prioriza a la energía eléctrica como el pilar principal de la transición energética, se prospecta una electrificación paulatina del sistema de transporte así como la transformación de la movilidad.
  - Sumado a lo anterior, se establece un plazo de 50 años para disminuir la dependencia energética de energías fósiles, se propone un reordenamiento urbano que permitirá reducir las necesidades de movilidad, una mejor infraestructura en las ciudades, desarrollo de sistemas de transporte multimodal que incremente el uso de vehículos públicos, facilitar la movilidad con el uso de

tecnologías de comunicación, establecer puntos de carga eléctrica y finalmente la electrificación masiva del transporte de personas como el de carga, tanto el público como el privado (Energía S. d., 2020, págs. 55-56; Energía S. d., 2016; Estado, PROGRAMA DE VERIFICACIÓN VEHICULAR OBLIGATORIA PARA EL PRIMER SEMESTRE DEL AÑO 2016, 2015)".

Los objetivos planteados en la emisión de la norma, en conjunción con regular la calidad de las gasolinas que se consumen en el territorio nacional y zonas metropolitanas, son primordialmente mantener un bajo perfil en cuanto a las emisiones de gases de efecto invernadero, por la combustión de energéticos en vehículos de motores de combustión interna; a pesar de este esfuerzo los niveles de contaminación ambiental y principalmente la mala calidad del aire, han demostrado que esta política es insuficiente, debido al considerable incremento del parque vehicular que circula diariamente por toda la república mexicana. Por ello México se ha visto en la gran necesidad de adecuar sus normas de calidad, para poder introducir en el consumo nacional gasolinas importadas principalmente de Estados Unidos.

#### 4. LA CALIDAD DE LAS GASOLINAS Y SU RELACION CON EL MEDIO AMBIENTE SANO.

De las políticas establecidas es preciso enfatizar la importancia de las Normas de Calidad relativas a las gasolinas que se consumen dentro del territorio nacional; la calidad de la energía consumida impacta directamente a la calidad del aire, que está directamente relacionada con el derecho humano de acceso a un medio ambiente sano, esta relación resulta conflictiva en el punto en que, el uso e incremento de quema de combustibles para la movilidad nacional generan elevados niveles de gases de efecto invernadero, que impactan negativamente al derecho de acceso a un medioambiente sano; sin embargo la creación de políticas públicas para la protección del ambiente son positivas y necesarias como lo son primordialmente las NORMAS DE CALIDAD DE LAS GASOLINAS, cuyo objetivo es impactar directamente en la mejora de la calidad del aire, contribuyendo a la mejora del medio ambiente.

Para proporcionar un escenario propicio de lo necesario que es mantener niveles bajos de emisiones de GEI y procurar la mejora continua de la calidad del aire, mencionaremos los planes de contingencia ambiental como el publicado en la gaceta oficial del distrito federal el 22 de diciembre de 1999, plan que se hermana con la verificación vehicular, y establece los días de la semana en el que no podrán transitar





determinados vehículos, o bien deberán detenerse actividades concretas que son fuente de emisiones contaminantes; para el 2019 el gobierno de la Ciudad de México presentó el nuevo programa de contingencias ambientales y las Medidas Emergentes para Mejorar la Calidad del Aire en la ZMVM, dentro del cual establece:

- Restricción de circulación de automóviles con calcomanía 0 y 00
- Activar fase preventiva cuando exista el 70% de posibilidad que al día siguiente se presenten niveles de ozono en más de 140 puntos.
  - Restringe la circulación a la mitad de vehículos oficiales, obras públicas y la actividad al aire libre.
- Fase 1 de contingencia será declarada al llegar a los 150 puntos de ozono.
  - Dejarán de circular todos los vehículos oficiales y el 20% de los vehículos particulares con hologramas 0 y 00, se recomienda no hacer ejercicio al aire libre, se restringen actividades comerciales e industriales.
- Fase 2 será declarada si se alcanzan los 200 puntos de ozono.
- Fase 2 combinada (nueva) cuando el ozono rebase 15° puntos y las PM2.5. superen los 14.0. O a la inversa cuando el ozono supere los 140 pero las PM2.5. superen los 150 (Político, s.f.).
  - En esta fase se suman también las restricciones a las actividades escolares y los eventos al aire libre (Político, s.f.).

Estos programas de contingencia ambiental también prohíben la quema forestal derivada de las actividades agrícolas, que contribuyen en gran medida a la formación de gases de efecto invernadero y la concentración del ozono el sistema respiratorio de los habitantes.

De lo anterior, es dable establecer la importancia de regular la calidad de las gasolinas dentro del territorio nacional, pues como se ha venido reiterando, su combustión contribuye exponencialmente a la concentración del ozono troposférico en el ambiente; que con base a los niveles que presenta afectan la calidad de vida y desarrollo de actividades de los habitantes.

Es aquí en donde debemos plantearnos la siguiente pregunta: ¿además de las políticas ambientales, la legislación

ambiental nacional, que otro ente estatal puede en el uso de sus facultades procurar la protección del derecho humano a un medio ambiente sano?

Del anterior cuestionamiento, parte un análisis de los derechos que el Estado Mexicano reconoce, pero cuya materialización y efectiva tutela se vislumbra lejana por la cantidad de elementos jurídicos-políticos-económicos-sociales que dificultan la materialización de los derechos positivizados. Priorizar alguno de estos elementos puede ocasionar importantes violaciones a derechos, disfrazados de beneficios a la sociedad. Como ejemplo de lo anterior planteamos el siguiente escenario: “Modificación unilateral de la Norma, bajo la facultad que permite a la Comisión Reguladora de Energía la Modificación de la norma con fundamento en el artículo 51 de la Ley sobre Metrología.

## 5. EL TRIBUNAL CONSTITUCIONAL MEXICANO COMO ORGANO MATERIALIZADOR DEL DERECHO AL MEDIO AMBIENTE SANO.

La NOM-EM-005-CRE, del 2015 tenía como objetivo principal reducir los niveles de contaminación ambiental que México estaba presentando como síntomas de una alarmante acumulación de gases de efecto invernadero; esta norma de emergencia materializó y fundó sus esfuerzos con la publicación de la norma oficial NOM-016-CRE, cuyo objetivo es mejorar la calidad del aire, bajo la directriz primordial de proteger la salud de las presentes y futuras generaciones; lo anterior debió ser así toda vez que su implementación y creación obedece a la necesidad de mitigar los efectos contaminantes en el ambiente, que serán extensibles a las generaciones venideras.

La Modificación Unilateral de la NOM-016-CRE por parte de la Comisión Reguladora de Energía; en el uso de sus facultades permite que las gasolinas Regular y Premium que se expendan en zonas metropolitanas puedan contener hasta un 10% de etanol como factor oxigenante; argumentado por un lado que dicho incremento permitiría la reducción de los precios de consumo de combustibles a los ciudadanos, y que por otro lado, las condiciones bajo las cuales se expidió la norma NOM-016-CRE, eran insubsistentes, esto es, que las condiciones que originaron su creación y publicación habían “terminado” motivo por el cual, la Comisión Reguladora de Energía se encontraba en el supuesto de hecho y de derecho para la modificación unilateral de la norma oficial (Nación, 2020).

La Suprema Corte de Justicia de la Nación, consideró que los argumentos vertidos por la Comisión Reguladora de Energía son insuficientes al momento del estudio del amparo







que se resolvió en la Segunda del este Tribunal Constitucional, poniendo en la mesa de análisis los siguientes puntos importantes para la solución del amparo solicitado:

1. Al no proporcionar la autoridad responsable<sup>24</sup> elementos que acrediten el cambio o la insubsistencia de los elementos que impulsaron la creación y publicación de la norma, la Comisión reguladora de Energía se excede en sus facultades al realizar la modificación unilateral, sin considerar la consulta pública contemplada en el artículo 51 de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización.
2. Es insuficiente justificar dicha modificación con base en argumentos que benefician solo en lo económico a los consumidores, sin tomar en consideración la función primordial de la norma que es combatir la contaminación ambiental.
3. Para resolver el amparo en comento la autoridad Federal centró su estudio en el principio de Precaución que la responsable debió considerar, toda vez que del análisis con la directriz que proporciona el principio en comento estaría en la postura de resolver la procedencia o improcedencia de la modificación.
4. Por otra parte, la responsable debió analizar si las condiciones que originaron la norma subsistían, lo cual, dicho sea de paso no sólo subsisten, sino también se han agravado con el transcurso del tiempo generando un incremento casi irreversible de daño al medio ambiente.
5. La responsable debió realizar una ponderación en estricto sentido entre el beneficio económico (posiblemente temporal) versus el beneficio de la mejora de la calidad del aire de presentes y futuras generaciones, ponderación a la que deben sumarse el derecho humano a un medio ambiente sano, que protege no solo a la sociedad actual, sino que se torna extensible a la protección, procuración y materialización de dicho derecho a futuras generaciones.

6. Y como uno de los puntos de solución más innovadores por parte de la Segunda Sala de la Suprema Corte de Justicia de la Nación es la resolución otorgando la protección y amparo de la justicia Federal en favor de los agravios vertidos por el quejoso<sup>25</sup>, que se proyectan como protección supraindividual; es decir los efectos positivos de la resolución protegen a la sociedad en general, futuras generaciones y protegen al medio ambiente.

## 6. CONCLUSIONES

Con esta investigación se llega a las siguientes conclusiones: Dejar de observar a la naturaleza y el ambiente como un bien material, es preciso y urgente ver a toda la naturaleza como sujeto de derecho.

Por tanto la postura de los Tribunales Constitucionales deben continuar con la protección de los derechos de la naturaleza paralelamente con los derechos humanos como el derecho al medio ambiente sano, ante esta urgencia, el Tribunal constitucional Mexicano abre un partaguas en su resolución, no solo por el hecho de reconocer el daño al ambiente y a la salud que le ocasiona al quejoso la modificación de la norma relativa a la calidad de las gasolinas, sino también, en el alcance de la protección que brinda la determinación del Tribunal Constitucional con efectos colectivos, siendo lo trascendente de la sentencia la protección a dos ámbitos, el humano y el ambiental.

Esta sentencia debe tomarse como un avance, de las nuevas formas de hacer justicia, esto es, no solo proteger el derecho humano positivo, sino, calificarlo y protegerlo considerando los derechos de la naturaleza, cuya estabilidad y conservación procurarán mejores niveles y mayor calidad de vida a los habitantes; justicia no solo con una visión antropocéntrica, es tiempo de considerar los derechos de la naturaleza y/o la naturaleza como sujeto de derecho.

## REFERENCIAS

### Electrónicas

CASO COMUNIDAD INDÍGENA SAWHOYAMAXA VS PARAGUAY (CORTE INTERAMERICANA DE

<sup>24</sup> Para efectos del estudio del Amparo en revisión 610/2019, Resuelto por la Segunda Sala de la Suprema Corte de Justicia de la Nación, la responsable es la autoridad en contra de cuyo acto se interpone o se solicita la protección de la Justicia Federal, por considerar que su actuar es violatorio de Derechos Humanos. La versión pública del amparo en revisión antes mencionado se puede consultar en:

[https://www.scjn.gob.mx/sites/default/files/listas/documento\\_dos/2020-01/AR%20610-2019.pdf](https://www.scjn.gob.mx/sites/default/files/listas/documento_dos/2020-01/AR%20610-2019.pdf)

<sup>25</sup> Para efecto del Juicio de amparo, el quejoso es aquel individuo que acude a la autoridad Federal solicitando la protección de la justicia federal, al demandar la violación directa de un derecho humano reconocido por la Constitución, por parte de aquel ente que se identifique como autoridad responsable.





- DERECHOS HUMANOS 29 de MARZO de 2006).
- CASO COMUNIDAD INDÍGENA YAKYE AXA VS PARAGUAY (CORTE INTERAMERICANA DE DERECHOS HUMANOS JUNIO de 17 de 2005).
- CASO KAWAS FENÁNDEZ VS HONDURAS (CORTE INTERAMERICANA DE DERECHOS HUMANOS 3 de ABRIL de 2009).
- CASO PUEBLOS KALIÑA Y LOKONO VS SURINAM (CORTE INTERAMERICANA DE DERECHOS HUMANOS 25 de NOVIEMBRE de 2015).
- A/71/266, R. d. (2017). *UN.ORG*. Recuperado el mayo de 2020, de Naciones Unidas: <https://www.un.org/es/ga/71/resolutions.shtml>
- A/RES/75/220, R. d. (2020). *UN.ORG*. Recuperado el enero de 2021, de Naciones Unidas: <https://www.un.org/es/ga/75/resolutions.shtml>
- Energética, P. Q. (5 de febrero de 2020). *Datos del Sector Energético*. Recuperado el abril de 2021, de Petroquimex : <https://petroquimex.com/programa-integral-de-energia-para-la-peninsula-de-yucatan/>
- Energética, R. (2013). *gob.mx*. Recuperado el mayo de 2021, de Reforma Energética: [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/164370/Resumen\\_de\\_la\\_explicacion\\_de\\_la\\_Reforma\\_Energetica11\\_1\\_.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/164370/Resumen_de_la_explicacion_de_la_Reforma_Energetica11_1_.pdf)
- Energética, S. d. (2020). *Sistema de Información energética*. Recuperado el enero de 2021, de Sistema de Información Energética: <http://sie.energia.gob.mx>
- Energía, C. R. (12 de mayo de 2016). *ACUERDO por el que la Comisión Reguladora de Energía ordena la publicación del Proyecto de Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-016-CRE-2016, Especificaciones de calidad de los petrolíferos*. Recuperado el diciembre de 2020, de Diario Oficial de la Federación: [http://dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=5436878&fecha=12/05/2016](http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5436878&fecha=12/05/2016)
- Energía, C. R. (abril de 2016). *Emite la CRE, Norma de emergencia NOM-EM-005-CRE-2015, Especificaciones de calidad de los petrolíferos*. Recuperado el enero de 2021, de gob.mx: <https://www.gob.mx/cre/prensa/emite-la-cre-norma-de-emergencia-nom-em-005-cre-2015-especificaciones-de-calidad-de-los-petroliferos>
- Energía, C. R. (19 de abril de 2016). *Emite la CRE, Norma de emergencia NOM-EM-005-CRE-2015, Especificaciones de calidad de los petrolíferos*. Recuperado el noviembre de 2020, de <https://www.gob.mx/cre/prensa/emite-la-cre-norma-de-emergencia-nom-em-005-cre-2015-especificaciones-de-calidad-de-los-petroliferos>
- Energía, S. d. (2016). *Diario Oficial de la Federación*. Recuperado el MARZO de 2021, de DOF: ACUERDO por el que la Secretaría de Energía aprueba ... - DOF[http://diariooficial.gob.mx/nota\\_to\\_doc](http://diariooficial.gob.mx/nota_to_doc)
- Energía, S. d. (7 de febrero de 2020). *ACUERDO por el que la Secretaría de Energía aprueba y publica la actualización de la Estrategia de Transición para Promover el Uso de Tecnologías y Combustibles más Limpios, en términos de la Ley de Transición Energética*. Recuperado el diciembre de 2020, de [http://dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=5585823&fecha=07%2F02%2F2020&print=true](http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5585823&fecha=07%2F02%2F2020&print=true)
- Estado, P. E. (2014). *ACUERDO QUE ESTABLECE LAS MEDIDAS PARA LIMITAR LA CIRCULACIÓN DE LOS VEHÍCULOS AUTOMOTORES EN LOS MUNICIPIOS CONURBADOS DEL ESTADO DE MÉXICO DE LA ZONA METROPOLITANA DEL VALLE DE MÉXICO (ZMVM) (HOY NO CIRCULA) PARA CONTROLAR Y REDUCIR LA CONTAMINACIÓN*. (S. d. Ambiente, Productor) Recuperado el diciembre de 2020, de Periodico Oficial del Estado Libre y Soberano de Mexico: <http://sma.edomex.gob.mx/sites/sma.edomex.gob.mx/files/files/TramitesServicios/VerificacioVehicular/HoyNoCircula/HNC%20EDOMEX.pdf>
- Estado, P. E. (21 de diciembre de 2015). *PROGRAMA DE VERIFICACIÓN VEHICULAR OBLIGATORIA PARA EL PRIMER SEMESTRE DEL AÑO 2016*. Recuperado el diciembre de 2020, de ipomex: [https://www.ipomex.org.mx/recursos/ipo/files\\_ipo/2015/1/6/a18cf54521ca9e4b610635bb35b3619e.pdf](https://www.ipomex.org.mx/recursos/ipo/files_ipo/2015/1/6/a18cf54521ca9e4b610635bb35b3619e.pdf)
- Geografía, I. N. (2019). *INEGI*. Recuperado el diciembre de 2020, de INEGI Investigación: <https://www.inegi.org.mx/temas/vehiculos/>
- Nación, S. C. (2020). *Contenido y alcance del derecho humano a un medio ambiente sano Serie: Cuadernos de jurisprudencia*. Recuperado el Noviembre de 2020, de BIBLIOTECA VIRTUAL: <https://www.sitios.scjn.gob.mx/cec/biblioteca-virtual/contenido-y-alcance-del-derecho-humano-un-medio-ambiente-sano>
- Nacional, O. (4 de junio de 2019). *Como se Calcula el Precio de las Gasolinas*. Recuperado el diciembre de 2020, de <https://www.onexpo.com.mx/NOTICIAS/COMO-SE-CALCULA-EL-PRECIO-Y-QUE-IMPUESTOS-PAGAS-PO/>







Político, A. (s.f.). *Una fase preventiva y Hoy No Circula a holograma 0 y 00: el nuevo plan ante las contingencias*. Recuperado el febrero de 2021, de <https://www.animalpolitico.com/2019/05/fase-preventiva-restriccion-vehicular-cero-doble-cero-programa-contingencias/>

Síntesis, C. C. (2015). *Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático*. Recuperado el febrero de 2020, de [https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/SYR\\_AR5\\_FINAL\\_full\\_es.pdf](https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/SYR_AR5_FINAL_full_es.pdf)

Sostenible, D. d. (junio de 1972). *División de Asuntos Económicos y Sociales*. Recuperado el diciembre de 2020, de Un. org: <https://www.un.org/spanish/esa/sustdev/agenda21/riodeclaration.htm>

Sostenible, O. d. (s.f.). *un.org*. Obtenido de Objetivos de Desarrollo sostenible.

Stockholm, G. T. (2019). *Scc Institute*. Recuperado el Enero de 2021, de Green Technology Disputes in Stockholm: <https://sccinstitute.com/media/1059447/green-technology-disputes-in-stockholm.pdf>

Tratado entre México, E. U. (s.f.). *Gobierno de México*. Recuperado el diciembre de 2020, de Gobierno de México: <https://www.gob.mx/t-mec>

Urgenda Foundation VS The State of The Netherlands, C/09/456689/HA ZA 13-1396 (CHAMBERT FOR COMMERCIAL AFFAIRS 24 de JUNIO de 2015).

## Libros.

Rifkin, J. (2020). *El Green New Deal Global*. México: Paidós.

## Artículos

Energía y Crisis Civilizatoria, A. l. (2020). *Biodiversidad la. org*. Recuperado el febrero de 2021, de Revista Alai: <https://www.biodiversidadla.org/Documentos/Energia-y-crisis-civilizatoria.-Revista-ALAI-550>.

Hernandez, F., & Anton, A. (Mayo de 2014). *Research gate*. (Cepal ) Recuperado el diciembre de 2020, de Estudios de Cambio Climático en América Latina: [https://www.researchgate.net/profile/Arturo-Anton-Sarabia/publication/275020336\\_El\\_impuesto\\_sobre\\_las\\_gasolinasa\\_aplicacion\\_para\\_el\\_Ecuador\\_El\\_Salvador\\_y\\_Mexico/links/552e7ca20cf2acd38cb9d34a/El-impuesto-sobre-las-gasolinasa-aplicacion-para-el-Ecuador](https://www.researchgate.net/profile/Arturo-Anton-Sarabia/publication/275020336_El_impuesto_sobre_las_gasolinasa_aplicacion_para_el_Ecuador_El_Salvador_y_Mexico/links/552e7ca20cf2acd38cb9d34a/El-impuesto-sobre-las-gasolinasa-aplicacion-para-el-Ecuador)



Natalia Gaspar Pérez, Profesora Tiempo Completo Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México. Licenciada en Derecho, 1997, Maestra en Derecho Económico 2008 y Doctora en Derecho 2015 por la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Estancia de Investigación 2013, en el Instituto de Jurídico de la Universidad Federal de Santa Catarina, UFSC, Santa Catarina, Brasil. Las áreas de investigación son el Derecho económico, Derecho energético y Derecho Internacional. Miembro del CA -231 "Teoría y Derecho Internacional", Mención Honorífica en el Examen de Grado de Doctora, Candidata al Sistema Nacional de Investigadores SNI 2020.



Erika Flores Torres, Profesor Investigador Tiempo Completo Universidad del Istmo campus Ixtotec, Oaxaca, México, Licenciada en Derecho, 2015, Maestra en Derecho Económico 2018 por la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, mención honorífica Cum Laude. Las áreas de investigación son Derecho Económico, Soberanía y Seguridad energética, Derecho energético, Hidrocarburos, Medioambiente.



## Análisis de un sistema de control para la mejora de la humidificación de un biofiltro de lecho escurrido

ALAN GARDUÑO MONTERO<sup>1</sup>, WENCESLAO C. BONILLA BLANCAS<sup>1</sup>

<sup>1</sup>División de Ingeniería Mecánica, Mecatrónica e Industrial, Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, Ecatepec de Morelos, 55210, México

Autor de Correspondencia: Wenceslao C. Bonilla Blancas (e-mail: wcbonilla@tese.edu.mx).

Agradecemos al CONACYT por todo el apoyo brindado para la realización de este trabajo mediante la beca 933800

**RESUMEN** Los biofiltros de lecho escurrido son reactores biológicos estables que permiten un buen control del proceso biológico para remover mayores cargas de  $H_2S$  que los biofiltros o Biolavadores. Pese a todo, la tasa de remoción del contaminante es altamente susceptible a tres parámetros críticos: el pH, la temperatura y la humedad. La literatura reporta que la humedad de un medio filtrante biológicamente activo es el parámetro de operación más importante en un biofiltro de lecho escurrido y el más susceptible a cambios. El presente trabajo reporta una propuesta de mejora del sistema de irrigación para el control de la humedad de un lecho empacado en un Biofiltro de lecho escurrido, todo lo cual implica: el diseño de un conjunto de sensores para la medición de la humedad del lecho empacado y la medición de la humedad de la corriente gaseosa, la implementación de un sistema de control basado en interrupciones para la irrigación puntual y pruebas experimentales de la medición on-line de la humedad del lecho.

**PALABRAS CLAVE:** Biofiltro, humedad, control, sensores

### 1. INTRODUCCIÓN

La necesidad energética actual aunada al reconocido impacto ambiental derivado del uso intensivo de la energía ha llevado a la búsqueda, comprensión y desarrollo de las fuentes renovables de energía [1] [2] [3]. De entre el conjunto de fuentes renovables, los biocombustibles, y específicamente el biogás se ha vuelto foco de interés debido a su carácter energético y disponibilidad [4] [5] [6]. El biogás es un producto residual de la industria alimenticia, las granjas y las plantas de tratamiento de aguas residuales, está

constituido por una mezcla de gases de los cuales el  $CH_4$  se encuentra en mayor proporción [6].

A excepción del metano los compuestos presentes en el biogás se consideran indeseables para diferentes usos energéticos. Algunos de los principales contaminantes son  $H_2S$ ,  $NH_3$  y los siloxanos. Debido a sus efectos adversos en la salud y en máquinas de combustión, el  $H_2S$  se considera un contaminante de especial interés. Existen métodos fisico-químicos tradicionales de eficacia comprobada para la eliminación del  $H_2S$ , sin embargo estos suelen tener altos costos de operación económicos y energéticos asociados, así como generación de compuestos indeseables por la oxidación química parcial de los materiales utilizados y la desactivación de los materiales utilizados; por tal razón en la actualidad las tecnologías basadas en la capacidad de algunos microorganismos de eliminar el contaminante han ganado aceptación y popularidad, estos métodos biológicos han probado ser fiables para el tratamiento del  $H_2S$  a bajas concentraciones o altos y flujos volumétricos, tan altos como  $10^5 m^3 h^{-1}$  (Figura 1) [7] [8] [9].

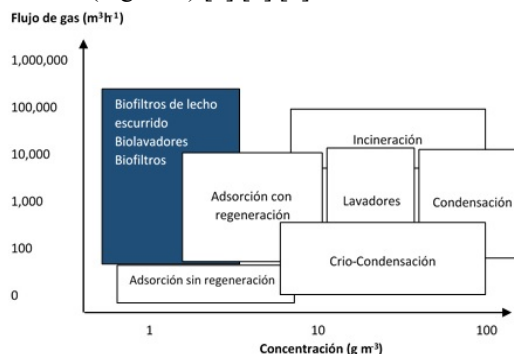


FIGURA 1. Rango de operación de diferentes tecnologías para la remoción de contaminantes.

Los biofiltros de lecho escurrido consisten en tecnologías biológicas capaces de mantener un buen control del proceso biológico, al ser un reactor biológico estable y capaz de tratar mayores cargas de contaminante que otros reactores biológicos tales como: biofiltros y biolavadores. La configuración base de un biofiltro de lecho escurrido puede apreciarse en la Figura 2 [10] [11].

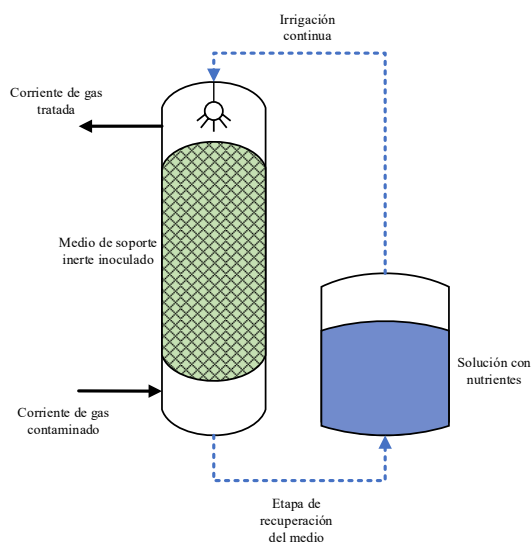


FIGURA 2. Constitución elemental clásica de un Biofiltro de lecho escurrido

Pese a sus reconocidas ventajas, los biofiltros de lecho escurrido tienen desventajas asociadas a tres parámetros críticos: pH, temperatura y humedad de la biopelícula. Las principales desventajas son:

- Taponamiento del medio poroso
- Acumulación de residuos indeseables
- Disminución de la actividad biológica debido a la humedad excesiva o al sobre secado de la biopelícula [6].

Diversos autores han reconocido que el contenido de humedad de un medio filtrante biológicamente activo es el parámetro de operación más importante en un biofiltro, ya que este impacta directamente en el rendimiento del sistema, y es el parámetro más susceptible a cambios [12] [13] [14]. Además, la medición de la humedad del lecho *on-line* ha sido un reto importante para la implementación de sistemas de control fiables dedicados a la correcta humidificación de la biopelícula [11] [12].

Las metodologías de control más ampliamente usadas tienen un carácter semiautomático, ajustado para una irrigación periódica a intervalos rígidos. En tanto, los sistemas que buscan la automatización del proceso siguen esquemas on/off elementales usando sensores gravimétricos. Los

sensores gravimétricos responden a variaciones en tiempos prolongados por lo que no son capaces de dar una respuesta *on-line* para variaciones pequeñas en el tiempo, además no suelen tener en cuenta la correlación de variables psicométricas que inciden recíprocamente en la humedad del lecho, como son: la humedad relativa de la corriente de gas y el arrastre adiabático del medio acuoso del lecho [11].

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Descripción del sistema experimental

El sistema experimental consta de un biofiltro de lecho escurrido escala laboratorio construido con un tubo cilíndrico de PVC con acoplamientos herméticos. El diámetro interno del tubo es de 0.06m y la altura efectiva empacada es de 0.35m con un volumen empacado de 0.989lt. El caudal volumétrico de la fase líquida a la entrada del sistema fue de 0.23 lt min<sup>-1</sup> suministrado por una bomba (2E-NDVR, Little Giant; Colorado, USA) y un aspersor (QPHA Spray Tip Brown, Spraying System Co.). El flujo volumétrico de la fase gaseosa a la entrada se reguló a 1.7 lt min<sup>-1</sup>.

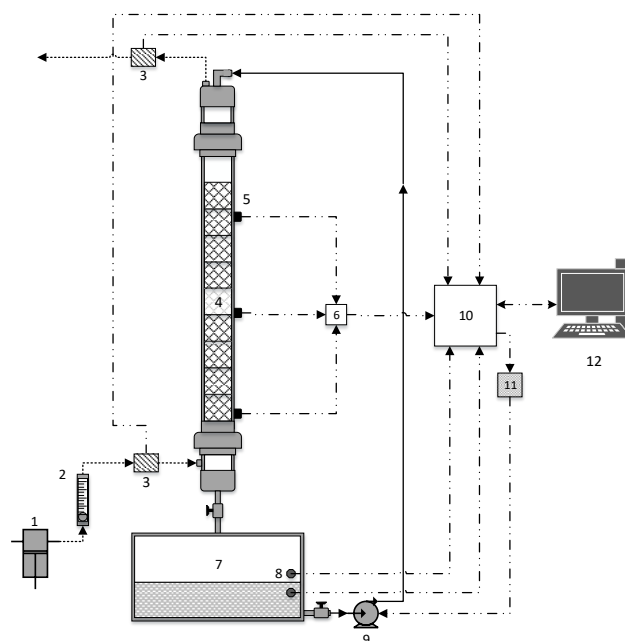


FIGURA 3. Diagrama esquemático del sistema de humidificación del biofiltro. (1) Compresor de aire, (2) caudalímetro de bola, (3) sensor de humedad y temperatura, (4) empaque de espuma de poliuretano, (5) sensores de humedad, (6) comparador LM393, (7) tanque de líquido de recirculación, (8) sensores de temperatura, (9) bomba de recirculación Little Giant, (10) tarjeta de adquisición de datos I/O, (11) relevador SRD-05VDC-SL-C, (12) computadora.

Por otro lado, el empaque utilizado consta de secciones pseudocirculares de espuma de poliuretano con una fracción hueca de 0.63.

32

la irrigación tomará en cuenta el valor de 80% de humedad del lecho del biofiltro [11] [9].

## 3. RESULTADOS

### 3.1 Respuesta de los sensores

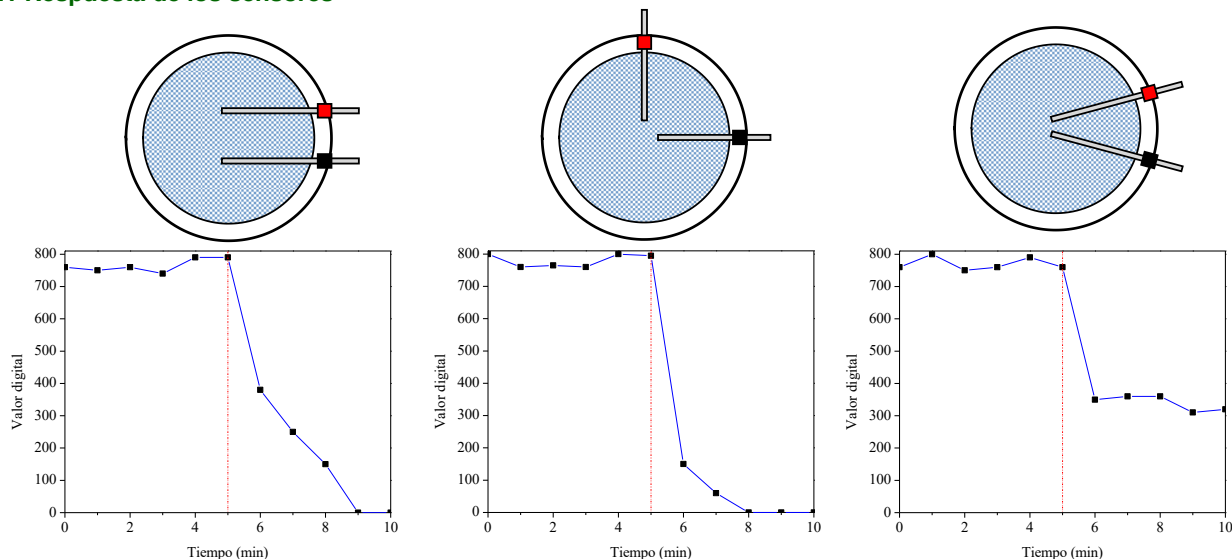


FIGURA 5. Respuesta de los sensores a diferentes distribuciones angulares

La Figura 5 representa un resumen de las pruebas para determinar la respuesta promedio de los sensores a un tiempo de irrigación de 5 min para las tres distribuciones angulares propuestas. Como puede apreciarse, para los tres casos hay una respuesta en Valor digital ante la irrigación, desde el comienzo de la irrigación hasta la suspensión de la misma se aprecia una meseta de valores tendientes.

Sin embargo, para la configuración de los sensores en paralelo y a  $90^\circ$  tras la suspensión de la irrigación hay un decaimiento en el valor digital al aproximarse a los 5 min tras la suspensión de la irrigación. Para el tercer caso, con una separación angular de  $45^\circ$  tras la suspensión de la irrigación se puede apreciar una meseta de valores constantes que no decaen rápidamente.

Se asumen como mayormente confiables los valores de medidos por las sondas separadas angularmente a  $45^\circ$  dado que la propia naturaleza del medio de soporte no corresponde con el comportamiento presentado por las sondas para los primeros dos casos dado que a los 5 min de suspendida la irrigación el lecho seguía siendo conductivo por el hecho de que aun alojaba medio acuoso lo cual pudo comprobarse tanto por observación como gravimétricamente.

No debe entenderse que el valor digital ya cuantifica la cantidad de medio acuoso en el lecho empacado en sí mismo,

aun es necesario establecer la relación entre la respuesta del sensor y la cantidad de líquido retenido en el volumen.

### 3.2 Curvas respuesta de los sensores a diferentes tiempos de irrigación de los sondas

El esquema de pruebas preestablecido consistió en una rutina para un lecho completamente seco programado en Arduino siguiendo la siguiente secuencia:

- Una espera de 5 minutos
- Irrigación continua durante el tiempo consignado (5, 10 y 20 minutos en tres diferentes pruebas).
- Suspensión de la irrigación tras el tiempo consignado de las tres respectivas pruebas
- Captura de datos durante 20 minutos tras la suspensión de la irrigación para todas las pruebas

La captura de los valores fue llevada a cabo por triplicado simultáneamente para los tres sets de sondas implementados en la dirección axial del empaque correspondiente a los tres estratos de espuma de poliuretano predefinidos.

En la Figura 6 puede apreciarse la respuesta de los sensores para las diferentes pruebas. La grafica representa el





comportamiento promedio de los sensores en los diferentes estratos.

Debe tenerse en cuenta que cada par de electrodos inmersos en el lecho tienen la misma distribución angular y están separados uniformemente entre sí, esto con el propósito de que el valor promedio medido de conductividad represente a todo el empaque.

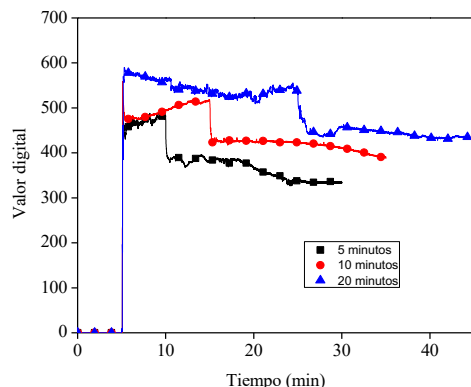


FIGURA 6. Respuesta de los sensores para los 3 diferentes estratos a diferentes tiempos de irrigación partiendo del secado absoluto

Evidentemente los estratos superiores son altamente susceptibles a breves tiempos de irrigación, en tanto los estratos ubicados longitudinalmente más lejos del irrigador requieren de mayores tiempos de irrigación para presentar valores digitales semejantes a la sección del lecho del estrato superior.

En condiciones dinámicas los sensores tienen valores estables aproximados a un valor digital de 600. Después de la suspensión de la irrigación se pueden ver descensos prácticamente instantáneos antes de colocarse en una nueva meseta de valores estables que decaen lentamente.

Nótese que el truncamiento de los valores después de la captura durante 20 minutos tras la irrigación de los tiempos consignados obedece al término del programa cargado en el Arduino para cada set experimental.

### 3.3 Relación entre el valor digital medido y la cantidad de medio retenido en el lecho

Para determinar la relación entre el valor digital medido por las sondas y la cantidad de medio acuoso retenido en cada una de las fracciones pseudocirculares de espuma de poliuretano se mide gravimétricamente el agua retenida en el lecho *off-line* y se asocia con el valor digital inmediato *on-line*.

La Figura 7 muestra un mapeo estadístico de la tendencia de las relaciones entre valores digitales y valores gravimétricos medidos. Los valores en el eje de las abscisas representan la

retención *off-line* en gramos (g) y las ordenadas representan el valor digital *on-line* asociado.

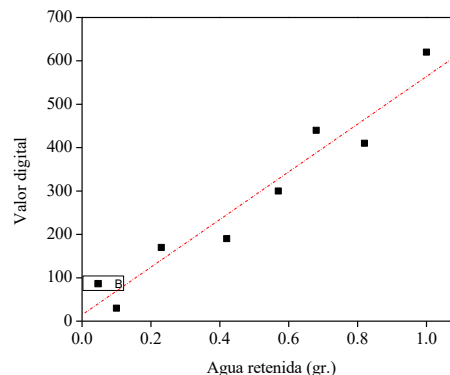


FIGURA 7. Relación entre el valor digital y la cantidad de lecho retenido

La relación entre el valor digital y la cantidad de medio acuoso retenido tiene tendencias lineales semejantes. Promediando las ecuaciones linealizadas obtenemos una relación global aproximada que nos permite determinar la cantidad de medio acuoso en función del valor digital medido por las sondas:

$$y = \frac{x}{589.37} + 0.05294 \quad (2)$$

Donde:

$y$ : Representa la cantidad aproximada de medio acuoso retenido en gramos (g) en cada fracción pseudocircular de espuma de poliuretano.

$x$ : Es el valor digital medido por los sensores.

Teniendo en cuenta los valores obtenidos en condiciones dinámicas durante las pruebas para la caracterización de los sensores de humedad del lecho proponemos una correlación numérica simple con un valor digital máximo de 600 (el cual es suficientemente representativo para todas las pruebas de las sondas):

$$y = \frac{x}{600} \quad (3)$$

Establecemos un criterio de aproximación entre las relaciones anteriores:

$$\frac{x}{589.37} + 0.05294 \approx \frac{x}{600} \quad (4)$$

La Tabla 1 nos muestra el porcentaje de error de la correlación simple con respecto a la relación promediada de





los sensores en las mediciones de valores digitales tomadas por los sensores.

TABLA 1: Error porcentual en las mediciones digitales

Valor digital	Error (%)
40	72.23%
100	27.23%
200	12.23%
300	7.23%
400	4.73%
500	3.23%
600	2.23%

Se puede apreciar un notable incremento del error en los valores digitales más bajos medidos por los sensores.

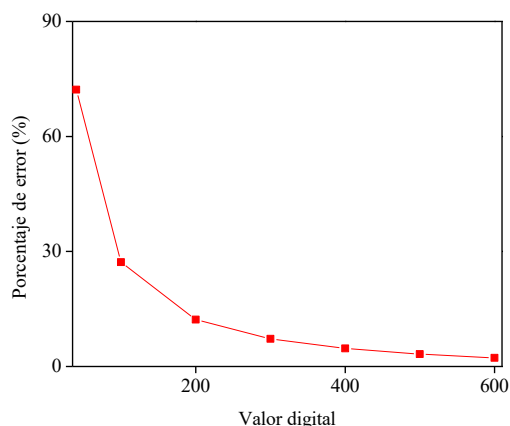


FIGURA 8. Línea de tendencia del error contra valor digital obtenido por los sensores

La Figura 8 nos muestra la tendencia logarítmica del error, dado lo anterior puede decirse que los valores más confiables tasados por las sondas se tienen en el rango de valores digitales:

$$300 \leq VD \leq 600$$

La ecuación linealizada se ajusta mejor para valores por debajo del 50% de humedad relativa del lecho. Los valores más confiables de los sensores se tendrán siempre por encima del 50% de humedad, justamente en el rango para la operación de nuestro motor de control.

### 3.4 Estudio experimental del desecado usando los sensores de humedad del lecho

Un estudio analítico psicrométrico simple otorga una prospección del comportamiento de la humedad del lecho bajo dos condiciones: sin prehumidificación y con prehumidificación de la corriente gaseosa a la entrada. Esto es necesario para reconocer el impacto que tienen la corriente gaseosa en las mecánicas de desecado del lecho del biofiltro [7] [8]. El estudio experimental de la respuesta del lecho se llevó a cabo para las dos configuraciones de la corriente gaseosa para las cuales se hizo la prospección: sin prehumidificación y con prehumidificación.

La Figura 9 muestra la variación de la humedad relativa del lecho para una configuración sin prehumidificación con una temperatura promedio de la corriente gaseosa a la entrada de 21°C y una humedad relativa promedio de la corriente gaseosa a la entrada de 28%. Como se aprecia en el gráfico, el desecado completo del lecho de completo en cerca de 9 horas. La irrigación inicial es un impulso único para llevar al lecho del biofiltro a una saturación cercana al 100%.

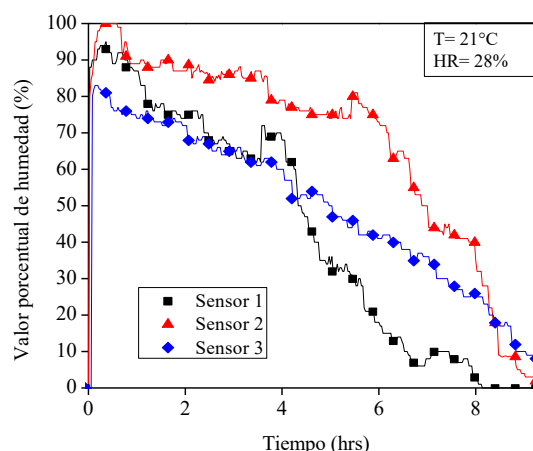


FIGURA 9. Medición de la humedad del lecho en pruebas de desecado para una corriente de gas a la entrada sin prehumidificación.

Para la configuración del set experimental con una corriente prehumidificada de gas a la entrada la Figura 10 muestra el comportamiento de la humedad del lecho medido por los sensores. La temperatura y humedad relativa promedio de la prueba durante el tiempo tasado fueron de 22°C y 95% respectivamente. Durante las cerca de 9 horas de prueba se pueden apreciar que los valores de humedad relativa del lecho son levemente perturbados obedeciendo a la prospección analítica para una configuración que garantiza la humedad de la corriente gaseosa cercana al punto de saturación.

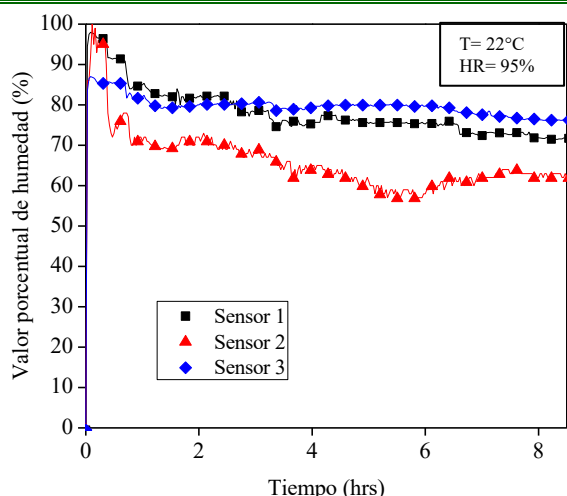


FIGURA 10. Medición de la humedad del lecho en pruebas de desecado para una corriente de gas a la entrada con prehumidificación.

En ambas pruebas la respuesta de los sensores de humedad relativa del lecho a la perturbación suministrada por la corriente gaseosa es congruente con la estimación psicrométrica. Aunque parten de un lecho completamente humidificado en condiciones semejantes, se puede apreciar claramente la influencia de la humedad relativa de la corriente de gas a la entrada en el lecho del biofiltro [13].

### 3.5 Acoplamiento de los sensores y el motor de control por interrupciones

Se llevaron a cabo pruebas del comportamiento del lecho estableciendo una configuración de corriente gaseosa con prehumidificación durante 12 horas. Cada una de estas se implementó en un lecho completamente seco.

La Figura 11 muestra el rango de humedad promedio del lecho. Las líneas rojas verticales muestran las intervenciones de la bomba durante toda la prueba, para diferentes pruebas estas intervenciones siempre fueron las mínimas dado que las perturbaciones están considerablemente reducidas por la configuración de prehumidificación de la corriente gaseosa.

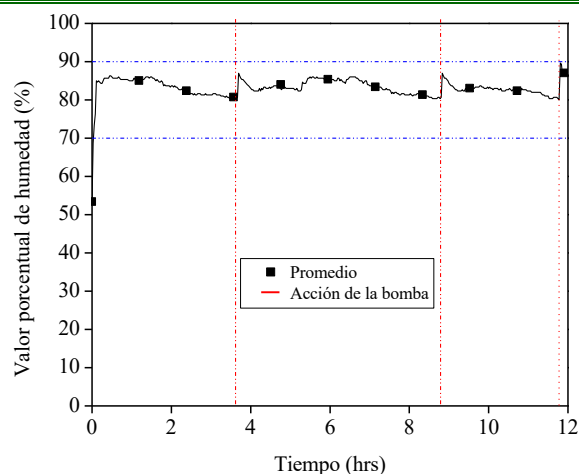


FIGURA 11. Respuesta promedio del lecho a la irrigación con el control on/off.

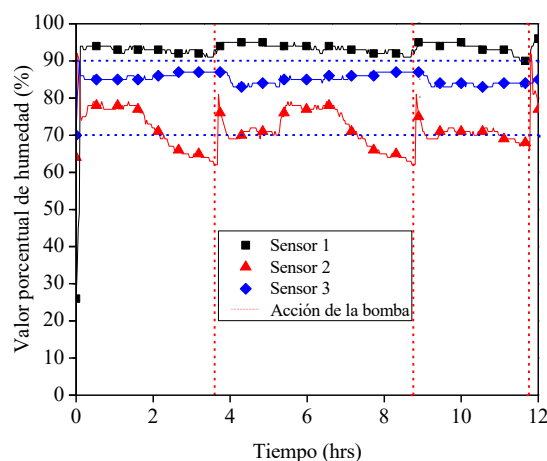


FIGURA 12. Respuesta de la planta a los mecanismos de control. Superior: Respuesta particular de los sensores al control on/off. Inferior: Respuesta particular de los sensores a las estrategias de control basadas en reglas.

La Figura 12 muestra la repuesta particular de cada sensor a la irrigación suministrada. Como se puede apreciar, el Sensor 1, el cual se encuentra más cerca del irrigador, suele ser altamente susceptible a las acciones de la bomba. En tanto los estratos inferiores suelen tener una respuesta desfasada o ser más tendientes a fluctuar, considerando también que son los primeros en entrar en contacto con la corriente gaseosa a la entrada.

Por otro lado, la respuesta de los sensores a las intervenciones de la bomba ratifica la fiabilidad de las mediciones basados en la conductividad eléctrica para conocer el estado on-line de un lecho empacado.

## 6. DISCUSIÓN





Los sensores de humedad relativa del lecho de un biofiltro basados en la conductividad eléctrica son mecanismos fiables de monitoreo para empaques con diámetro de poro promedio menor a 5mm [11]. Sin embargo, es indispensable realizar un estudio para determinar la distribución ideal de los sensores y establecer las correlaciones numéricas correspondientes [14] [15]. Un estudio estadístico exhaustivo del comportamiento de los sensores a estímulos permite tener una idea suficientemente precisa de la cantidad de medio acuoso retenido en el lecho del biofiltro durante la operación del mismo.

De acuerdo con Devinny et al (1999), Van Lith et al (1997) y Vikrant et al (2018) las configuraciones de corrientes gaseosas con prehumidificación reducen considerablemente las intervenciones de los sistemas de irrigación, sin embargo debe tomarse en cuenta que estas configuraciones son óptimas únicamente para la remoción de compuestos hidrofílicos. El sistema propuesto en el presente artículo puede adaptarse a las necesidades de la biopelícula de tal forma que pueda mejorarse la transferencia de masa también el compuestos hidrofóbicos, los modelos cinéticos pueden también ayudar al sistema a establecer estrategias de humidificación que favorezcan el desarrollo de la biopelícula y mejoren el rendimiento de remoción del sistema.

Zheng et al (2017) propusieron un sistema de medición del contenido de humedad en un lecho orgánico, implementaron sensores basados en la impedancia que probaron ser eficaces en medios porosos altamente compactos. Las correlaciones entre las lecturas y el modelo matemático rectificado toman en cuenta las contribuciones en la impedancia del lecho orgánico así como del propio compuesto gaseoso que circula por el lecho. El presente trabajo aborda la posibilidad de establecer correlaciones fieles con el equivalente de la impedancia en corriente directa, de esta forma pueden obtenerse mediciones *on-line* de la cantidad de líquido soportado en el lecho. Una de las diferencias principales entre el trabajo de Zheng y la propuesta presentada en este documento es que el lecho del biofiltro es un medio inorgánico que no tiene contribuciones físicas en las mediciones de la resistividad o conductividad, además de que la espuma de poliuretano es un lecho que no se considera un medio poroso compacto.

Wongkia et al (2013) han establecido los criterios de alimentación para reactores de lecho escurrido, demostrando que la modulación del flujo del fluido puede ayudar a mejorar la transferencia de masa de la fase gaseosa a la fase líquida. Usando la configuración de la modulación del fluido para una base igual a cero y un pulso correspondiente al flujo suministrando por el sistema de irrigación fue posible mantener el sistema dentro de rangos concretos de contenido

de humedad. Ullrich et al (2018) también han demostrado las ventajas en la mejora de la transferencia de masa mediante una circulación periódica del líquido en reactores biológicos de lecho escurrido. Las pruebas bióticas permitirán establecer las estrategias de modulación de flujo ideales para alcanzar el máximo rendimiento de remoción de contaminantes. Dado que el sistema por interrupciones es flexible puede desarrollarse lo suficiente para probar con estrategias de modulación distintas para lograr la mejor transferencia de masa gas-líquido.

Los sistemas de control tradicionales basados en interrupciones utilizados en sistemas de humidificación ofrecen la ventaja de ser fáciles de implementar y de corregir, sin embargo es necesario que el operador pueda interpretar la respuesta de las variables de operación para implementar los cambios precisos en pruebas bióticas para la preservación de la biopelícula y garantizar la transferencia de masa [20]. Si bien un control clásico por interrupciones parece simple, puede ser bastante útil en tanto las mediciones suministradas por los sensores del lecho sean congruentes con el estado real del sistema [21]. El reconocimiento de las capacidades de un sistema de medición y control como el propuesto en el presente trabajo permitirá la implementación de sistemas más sofisticados y adaptables, como la lógica proposicional para el control de la humedad y la obtención del mayor rendimiento del sistema [21] [22].

## 7. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha mostrado que la implementación de sensores basados en la conductividad eléctrica aplicados a la medición del contenido de humedad en un lecho de espuma de poliuretano con una fracción hueca de 0.63 y un diámetro de poro menor a 5mm es fiable en condiciones dinámicas. Las correlaciones numéricas permitieron conocer el estado de humedad del lecho sin la necesidad del paro del sistema. La adecuada instrumentación del sistema permitió además, la aplicación de estrategias de flujo de fluido *base-pulso* para una configuración *on-off* que lograron mantener al sistema dentro de un rango de humedad de entre 70-90%, condición ideal para el tratamiento de compuestos orgánicos volátiles hidrofílicos. También se establecieron las bases para el desarrollo de un sistema de control basado en lógica proposicional que permita adaptarlo a las necesidades de cualquier compuesto objetivo para favorecer la mayor transferencia de masa gas-líquido, de esta forma tener un mejor control de un parámetro crítico de funcionamiento del biofiltro.

## REFERENCIAS

- [1]. N. L. Panwar, S. C. Kaushik, and S. Kothari, "Role of renewable energy sources in environmental





- protection: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 3, pp. 1513–1524, 2011, doi: 10.1016/j.rser.2010.11.037.
- [2]. I. Dincer, “Renewable energy and sustainable development: A crucial review,” *Renew. Sustain. energy Rev.*, vol. 4, no. 2, pp. 157–175, 2000, doi: 10.1016/S1364-0321(99)00011-8.
- [3]. G. S. Alemán-Nava *et al.*, “Renewable energy research progress in Mexico: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 32, pp. 140–153, 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.01.004.
- [4]. M. C. Delhoménie and M. Heitz, “Biofiltration of air: A review,” *Crit. Rev. Biotechnol.*, vol. 25, no. 1–2, pp. 53–72, 2005, doi: 10.1080/07388550590935814.
- [5]. A. D. Dorado, *Purificación y usos del biogás Purification*, no. May. 2017.
- [6]. F. Bolívar, “Fundamentos y casos exitosos de la biotecnología moderna,” *El Col. Nac. México D. F.*, pp. 625–658, 2004.
- [7]. J. Devinny, M. Deshusses and T. Webster, “Biofiltration for air pollution control” 1999. Lewis publishers.
- [8]. Vikrant K, Kailasa SK, Tsang DCW, Lee SS, Kumar P, Giri BS, Singh RS, Kim K-H, Biofiltration of hydrogen sulfide: Trends and challenges, *Journal of Cleaner Production* (2018), doi:10.1016/j.jclepro.2018.03.188.
- [9]. R. C. Dorf and R. Bishop, “Sistemas de Control Moderno.” p. 885, 2005.
- [10]. N. Abatzoglou and U. De Sherbrooke, “A review of biogas purification,” pp. 42–71, 2009, doi: 10.1002/bbb.
- [11]. C. van Lith, G. Leson, and R. F. Michelsen, “Evaluating design options for biofilters,” *J. Air Waste Manag. Assoc.*, vol. 47, no. 1, pp. 37–48, 1997, doi: 10.1080/10473289.1997.10464410.
- [12]. M. Morales, S. Hernández, T. Cornabé, S. Revah, and R. Auria, “Effect of drying on biofilter performance: Modeling and experimental approach,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 5, pp. 985–992, 2003, doi: 10.1021/es025970w.
- [13]. P. A. Gostomski, J. B. Sisson, and R. S. Cherry, “Water Content Dynamics in Biofiltration: The Role of Humidity and Microbial Heat Generation,” *J. Air Waste Manag. Assoc.*, vol. 47, no. 9, pp. 936–944, 1997, doi: 10.1080/10473289.1997.10463952.
- [14]. L. Yang, X. Wang, T. L. Funk, S. Shi, R. S. Gates, and Y. Zhang, “Moisture monitoring and control in gas-phase biofilters to achieve high ammonia removal efficiency and low nitrous oxide generation,” *Trans. ASABE*, vol. 56, no. 5, pp. 1895–1903, 2013, doi: 10.13031/trans.56.9843.
- [15]. Z. Zheng, L. Yang, R. S. Gates, J. Wu, and X. Wang, “Impedance-Based Moisture content sensor assessment gas-phase biofilter media,” vol. 60, no. Mc, pp. 2163–2173, 2017, doi: 10.13031/trans.12335
- [16]. Ulltich T. Lemmer A. Performance enhancement of biological methanation with trickle bed reactors by liquid flow modulation, *GCB Bioenergy*. 2019;11-63-71. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12547>
- [17]. Wongkia, A., Suriye, K., Nonkhamwong, A., & Praserttham, P. (2013). Catalytic performance improvement of styrene hydrogenation in trickle bed reactor by using periodic operation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30, 593–597. <https://doi.org/10.1007/s11814-012-0220-z>
- [18]. K. Ogata, *Dinámica de sistemas*. 1987.
- [19]. P. N. Paraskevopoulos, *Modern Control Engineering*. 2001.
- [20]. W. Bolton, “Ingeniería de control” 2001.
- [21]. A. Ligêza, *Logical Foundations for Rule-Based Systems*. 2006.
- [22]. P. J. F. Lucas and L. C. van der Gaag, “Principles of Expert Systems,” *Addison-Wesley Longman*, p. 426, 1991.





## Ferro-resonancia en sistemas de distribución

FERNANDO TOLEDO T.<sup>1</sup>, MIGUEL A. TABARES S.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Área Eléctrica, Departamento de Energía, CDMX, 02120, México

<sup>2</sup>Instituto Politécnico Nacional, ESIME Zacatenco, Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, CDMX, 07700, México

Autor de Correspondencia: Fernando Toledo Toledo (ftoledo2@azc.uam.mx).

**RESUMEN** Se describe la metodología de cálculo de la probabilidad de incidencia del fenómeno de ferro-resonancia en los sistemas eléctricos de distribución. Este fenómeno se presenta cuando la reactancia de magnetización de un transformador y la capacitancia propia del sistema entran en resonancia. La forma común de manifestación de este fenómeno es mediante sobretensiones transitorias que causan la afectación en la calidad del suministro servicio de energía eléctrica, estas sobretensiones esfuerzan dieléctricamente los componentes de la red de distribución, principalmente transformadores. Se describen los mecanismos de evaluación de parámetros para la determinación de las probabilidades de incidencia del fenómeno para diferentes configuraciones topológicas de la red de distribución. Se aplica la metodología a un sistema de distribución de anillo simple a 23kV proponiendo mejoras operativas.

**PALABRAS CLAVE:** Ferro-resonance, Resonance Phenomena, Distribution Systems, Effect Capacitive, Overvoltages.

### 1. INTRODUCCIÓN

Los transformadores representan un porcentaje muy importante (alrededor del 85%) de los componentes que conforman un Sistema Eléctrico de Potencia (SEP), dentro de sus funciones principales esta la adecuación de voltajes para transmisión y distribución de la energía eléctrica a grandes distancias y el suministro energético a los usuarios. Es por ello que estos dispositivos juegan un papel muy significativo en la calidad del suministro de la energía eléctrica.

El fenómeno de la ferro-resonancia se presenta en los transformadores debido a una forma especial de resonancia entre la reactancia de magnetización del transformador y de la capacitancia propia del sistema al punto de conexión del equipo [1]. Este fenómeno es de característica compleja y no

lineal debido a la presencia de hierro en el núcleo del transformador.

Un caso particular se presenta en los sistemas de alta y media tensión en los cuales el efecto capacitivo es cuantificable, fundamentalmente por las grandes distancias de las líneas de transmisión en alta tensión o por la capacitancia de los cables en media tensión, los cuales están asociados con las condiciones de carga de los transformadores.

Las siguientes combinaciones de eventos favorecen a la presencia del fenómeno de ferro-resonancia [2]:

- Carga mínima aplicada al transformador; cargas inferiores al 5% de potencia nominal del transformador.
- Capacitancia equivalente de Thevenin elevadas en el primario del transformador.
- Sistemas subterráneos de distribución; caracterizados por una elevada relación entre la reactancia capacitiva del alimentador y su resistencia óhmica.

Uno de los fenómenos que se reflejan con la ferro-resonancia, es presencia de sobretensiones en los transformadores trifásicos sin conexión a tierra, pudiendo alcanzar picos de hasta 5 en por unidad. Para ello (Tabla 1.1), se han publicado [1], reportes estadísticos y pruebas experimentales que reportan las conexiones típicas de transformadores que favorecen o no a la ferro-resonancia.

**TABLA 1.1 Conexiones primarias en transformadores**

<i>Propensas</i>	<i>NO propensas</i>
Estrella	Estrella aterrizada
Delta	Delta abierta
Unidades monofásicas conectadas línea a línea	Unidades monofásicas conectadas línea a tierra

### 2. METODOLOGÍA DE CÁLCULO

El fenómeno de la ferro-resonancia es función directa de la capacitancia del alimentador (cable) y de las pérdidas en vacío del transformador. Cuando el transformador opera con baja







carga produce pocas pérdidas en relación a la capacitancia, las cuales pueden producir mayores sobretensiones por el efecto de la ferro-resonancia [3]. Los transformadores que son susceptibles a la presencia de ferro-resonancia, se determina mediante el cumplimiento de la expresión (1):

$$Q_{C_{1\phi}} \geq P_{N_{1\phi}} \quad (1)$$

Donde:

$Q_{C_{1\phi}}$  Potencia reactiva capacitiva por fase [VAR]

$P_{N_{1\phi}}$  Pérdidas en el núcleo por fase [W]

La potencia reactiva capacitiva por fase depende de la tensión de operación y de la capacitancia del alimentador, y se calcula mediante la expresión (2):

$$Q_{C_{1\phi}} = \frac{v^2}{3} 2\pi f C_n \quad (2)$$

En donde:

$v$  Tensión de operación de la línea [kV]

$f$  Frecuencia nominal de operación [Hz]

$C_n$  Capacitancia del conductor de fase a tierra [ $\mu F$ ]

La capacitancia del alimentador de una fase a tierra, se obtiene a través de cualquiera de las siguientes formas:

a) Con la información del fabricante.

b) Valores típicos reportados.

a) La capacitancia del alimentador de fase a tierra, de conformidad con los fabricantes [4], se obtiene mediante la expresión (3):

$$C_n = \frac{0.0241 k}{\log_{10} \left( \frac{d_a}{d_c} \right)} \quad [\mu F / km] \quad (3)$$

En donde:

$k$  Constante dieléctrica del material aislante

$d_a$  Diámetro o espesor nominal sobre el aislamiento [mm]

$d_c$  Diámetro del conductor o espesor bajo el aislamiento [mm]

La Tabla (1.2) proporciona el valor de la constante dieléctrica del material aislante empleado del tipo de material aislante utilizado en los alimentadores usualmente [4-5].

**TABLA 1.2 Valores de la constante dieléctrica de los aislamientos**

Aislamiento	$k$
Ethylene-propylene rubber (EPR)	2.5 – 3.5
Impregnated Paper	3.5 – 5.0
Polyethylene (PE)	2.5 – 2.6
Cross-linked polyethylene (XLP)	2.3 – 6.0
Polyvinyl chloride (PVC)	3.4 – 8.0

Similarmente, los fabricantes proporcionan fichas técnicas de sus alimentadores. Para el análisis del caso particular se toman los datos descritos en la Tabla 1.3.

**TABLA 1.3 Especificaciones técnicas de los cables de energía [4]**

Calibre	1/0 AWG	4/0 AWG
Tensión de operación [kV]	25	25
Diámetro del conductor ( $d_c$ ) [mm]	8.52	12.05
Espesor nominal sobre el aislamiento ( $d_a$ ) [mm]	23.18	26.70
Espesor nominal del aislamiento ( $T$ ) [mm]	6.6	6.6
Constante dieléctrica ( $k$ )	2.3	2.3

b) De acuerdo a los valores típicos reportados en otra fuente [6], los parámetros de capacitancia para un alimentador monopolar y para tres cables apantallados se calculan mediante las expresiones (4 y 5):

$$C_{n_{1\phi}} = C_{n_{2\phi}} = C_{n_{0\phi}} = \frac{0.0892 k}{G} \quad [\mu F / milla] \quad (4)$$

$$C_{n_{1\phi}} = C_{n_{2\phi}} = C_{n_{0\phi}} = \frac{0.0892 k}{G} \left( \frac{1 milla}{1.609344 km} \right) \quad [\mu F / km] \quad (5)$$

En donde:

$C_{n_{1\phi}}, C_{n_{2\phi}}, C_{n_{0\phi}}$  Capacitancias de secuencia positiva, negativa y cero, respectivamente

$G$  Factor geométrico

El factor geométrico se obtiene en base a las características técnicas del alimentador (Figura 1).

Para obtener los factores geométricos para el caso particular que se plantea en este trabajo, se emplean las características técnicas de cada alimentador presentes en la tabla 1.3 y la siguiente expresión:

$$RATIO = \frac{T}{d_c} \quad (6)$$

Al evaluar los datos en la expresión (6), se busca la intersección resultante del dato calculado, con la curva del factor geométrico en la gráfica de la Figura 1.

### 3. RED DE DISTRIBUCIÓN BAJO ESTUDIO

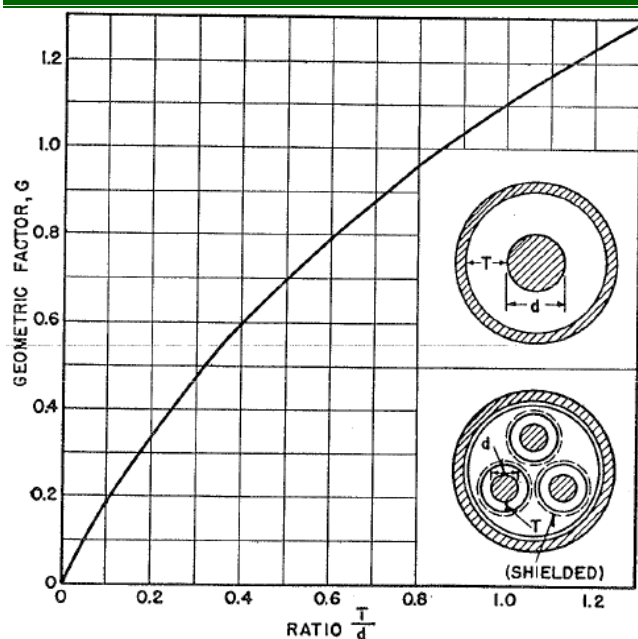
La figura 2 muestra el diagrama unifilar del sistema de distribución analizado, este sistema debe cumplir con las normativas vigentes en el área de instalaciones eléctricas, garantizando al usuario su seguridad y el de sus pertenencias.

Bajo estos requerimientos, se tomó en cuenta las recomendaciones de las diferentes normas nacionales e internacionales en el tema de instalaciones eléctrica durante el diseño del proyecto [7].

El sistema cuenta con diez transformadores, de los cuales, por condiciones de operación o eventos presentes en ellos, se determinará si son propensos o no al fenómeno de la ferro-resonancia [8].







**FIGURA 1.** Factor geométrico de cables monopolares y tripolares con pantalla metálica y conductores redondos. [6]

El sistema cuenta con un alimentador de respaldo, el cual se deriva de la subestación principal al transformador más remoto (TR-10), con esta nueva configuración se plantea a recrear el mismo análisis, el cual supone la pérdida del alimentador que se encuentra entre la subestación principal y el bus primario del transformador más cercano a ella (TR-5).

## 4. CASOS DE ESTUDIO

Se definen los casos (3) de estudio en base a los escenarios más susceptibles a la presencia del fenómeno de ferro-resonancia:

**PRIMER CASO.** Operación en vacío a un transformador sujeto a la capacitancia del alimentador, y así sucesivamente con todos los restantes.

Este escenario considera realizar el análisis en cada uno de los transformadores (del 1 al 10).

**SEGUNDO CASO.** Todos los transformadores operando en vacío.

**TERCER CASO.** Se plantea la pérdida del alimentador entre la subestación principal y el transformador más cercano, de esta forma se utiliza de soporte al alimentador de respaldo.

**TABLA 1.4 Características y lecturas de los transformadores en vacío**

Transformador [kVA]	Conexión	$W_o$ [W]	$W_p$ [W]	$W_{o-10}$ [W]
TR - 1 - 150	Y* - Y*	343.2	1595.13	114.4
TR - 2 - 400	Y* - Y*	1077.3	5084.59	359.1
TR - 3 - 300	Y* - Y*	832.0	3867.0	277.3
TR - 4 - 150	Y* - Y*	448.0	2127.95	149.3
TR - 5 - 300	Y* - Y*	800.0	3868.0	266.6
TR - 6 - 500	Y* - Y*	1328.0	6420.88	442.6
TR - 7 - 500	Y* - Y*	1294.8	6369.42	431.6
TR - 8 - 1000	Y* - Y*	2367.63	12977.01	789.2
TR - 9 - 1000	Y* - Y*	2770.56	12877.11	923.5
TR - 10 - 500	Y* - Y*	1312.0	6434.52	437.3

Y\*: Estrella sólidamente aterrizada.

$W_o$ : Pérdidas trifásicas en vacío del transformador.

$W_{o-10}$ : Pérdidas por fase.

$W_p$ : Valores promedio en el transformador.

### 4.1. Cálculos preliminares

Se procede al cálculo de la capacitancia por unidad de longitud del alimentador con los parámetros proporcionados por el fabricante (Tabla 1.3) y de la misma forma se realiza el cálculo mediante a valores típicos reportados para su comparación y su valoración para considerarlo aptos para el estudio realizado [6].

Las capacitancias por parámetros del fabricante se obtienen mediante la expresión (3) y se reportan en la Tabla 1.5:

$$C_{n-1/0} = \frac{0.0241 k}{\log_{10} \left( \frac{d_a}{d_c} \right)} = 0.12752090 \quad [\mu F/km]$$

$$C_{n-4/0} = \frac{0.0241 k}{\log_{10} \left( \frac{d_a}{d_c} \right)} = 0.16042291 \quad [\mu F/km]$$

**TABLA 1.5 Capacitancia por unidad de longitud (datos fabricante)**

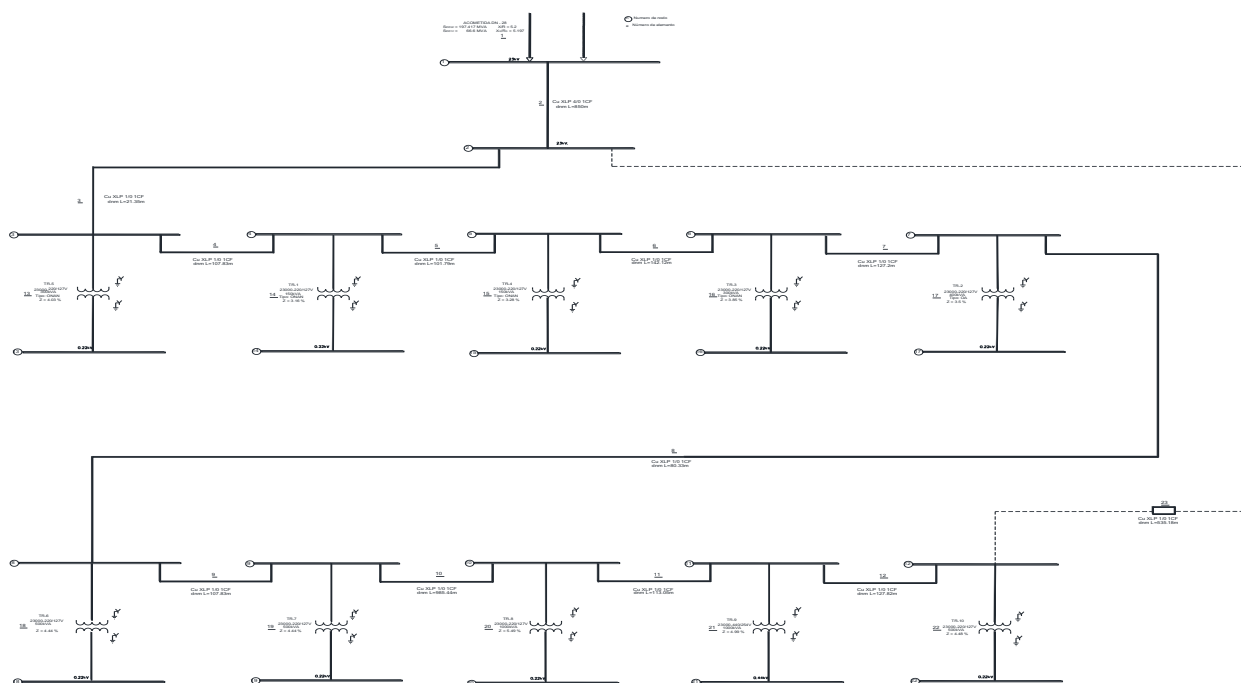
Calibre	Capacitancia [ $\mu F/km$ ]
1/0	0.12752090
4/0	0.16042291

La obtención de la capacitancia por valores típicos reportados, se obtiene a partir del factor geométrico de cada alimentador deseado:

$$RATIO_{1/0} = \frac{T}{d_c} = \frac{6.6}{8.52} = 0.774647$$

$$RATIO_{4/0} = \frac{T}{d_c} = \frac{6.6}{12.05} = 0.547717$$

Con la Figura 1, se obtienen los factores geométricos para los calibres correspondientes siguientes:



**FIGURA 2.** Diagrama unifilar del sistema de distribución en media tensión bajo análisis.

**TABLA 1.6** Factores geométricos obtenidos por la intersección de la Figura 1

Calibre	RATIO	Factor Geométrico (G)
1/0	0.774647	0.94
4/0	0.547717	0.74

Por lo tanto, los valores de la capacitancia por valores típicos son obtenidos por la expresión (5) y reportados en la (Tabla 1.7).

$$C_{n-1-1/0} = \frac{0.0892 (2.3)}{0.94} \left( \frac{1 \text{ milla}}{1.609344 \text{ km}} \right) = 0.13561756 \left[ \mu F / km \right]$$

$$C_{n-1-4/0} = \frac{0.0892 (2.3)}{0.74} \left( \frac{1 \text{ milla}}{1.609344 \text{ km}} \right) = 0.17227096 \left[ \mu F / km \right]$$

**TABLA 1.7** Capacitancia por unidad de longitud

Calibre	Capacitancia [ $\mu F/km$ ]
1/0	0.13561756
4/0	0.17227096

Se observa que las diferencias entre métodos de cálculo de la capacitancia son muy semejantes, por lo cual, los valores obtenidos mediante los parámetros del fabricante se consideran idóneas para el estudio.

PRIMER CASO. Se toman en consideración los siguientes datos del sistema bajo estudio:

La primera sección del sistema que corresponde al tramo de la acometida a la subestación principal tiene las siguientes características:

longitud 0.850 km  
conductor 4/0 AWG

La obtención de su capacitancia total por fase, se obtiene:

$$C_{n-4/0} = 0.16042291 \left[ \mu F / km \right] * 0.850 \text{ km} = 0.13635947 \mu F$$

Resumidamente se presentan (Tabla 1.8) los cálculos correspondientes a los conductores primarios de los transformadores.

**TABLA 1.8** Características topográficas del sistema bajo estudio

Alimentador	Longitud del cable [km]	Cn [ $\mu F$ ]
SE-P* a TR-10	1.91476	0.244171
SE-P* a TR-9	1.78694	0.227872
SE-P* a TR-8	1.67389	0.213455
SE-P* a TR-7	0.68845	0.087791
SE-P* a TR-6	0.58062	0.074041
SE-P* a TR-5	0.02135	0.002722
SE-P* a TR-4	0.23097	0.029453
SE-P* a TR-3	0.37309	0.047576
SE-P* a TR-2	0.50029	0.063797
SE-P* a TR-1	0.12918	0.016473

SE-P\*: Subestación Principal.

NOTA: Cn se obtiene del producto de la capacitancia y la longitud que tiene cada alimentador.





Se determina la equivalencia entre las capacitancias correspondientes de cada alimentador que se deriva de la subestación principal al correspondiente bus primario del transformador, utilizando la capacitancia perteneciente a la sección de la acometida a la subestación principal (Tabla 1.9).

**TABLA 1.9** Equivalencia de capacitancias

Alimentador	$C_{n-eq}$ [ $\mu F$ ]
TR-10	0.38053047
TR-9	0.36423147
TR-8	0.34981447
TR-7	0.22415047
TR-6	0.21040047
TR-5	0.13908147
TR-4	0.16581247
TR-3	0.18393547
TR-2	0.20015647
TR-1	0.15283247

Se implementa para cada alimentador la expresión (2) con la capacitancia equivalente obtenida y se registra en la Tabla 1.10.

$$Q_{C_{10}} = \frac{23kV^2}{3} 2\pi * 60Hz * 0.38053047\mu F = 25.296 \text{ kVAR}$$

**TABLA 1.10** Potencia reactiva capacitiva

Alimentador	$Q_C^*$ [kVAR]
TR-10	25.296
TR-9	24.212
TR-8	23.254
TR-7	14.900
TR-6	13.986
TR-5	9.245
TR-4	11.022
TR-3	12.227
TR-2	13.305
TR-1	10.159

$Q_C^*$ : Potencia reactiva capacitiva por fase.

Y por la condición impuesta por la expresión (1):

**TABLA 1.11** Comparación y evaluación de la expresión (1)

Transformador	$Q_C^*$ [kVAR]	$W_{0-10}$ [W]	$Q_C \geq W_{0-10}$
TR-10	25.296	437.3	Si
TR-9	24.212	923.5	Si
TR-8	23.254	789.2	Si
TR-7	14.900	431.6	Si
TR-6	13.986	442.6	Si
TR-5	9.245	266.6	Si
TR-4	11.022	149.3	Si
TR-3	12.227	277.3	Si
TR-2	13.305	359.1	Si
TR-1	10.159	114.4	Si

$Q_C^*$ : Potencia reactiva capacitiva por fase.

$W_{0-10}$ : Pérdidas por fase.

Todos los casos en donde la condición de la expresión (1) se cumple, se ratifica que el transformador es susceptible a presencia del fenómeno de ferro-resonancia.

SEGUNDO CASO. Todos los transformadores en vacío y sujetos a la capacitancia del alimentador general. Para ello se

requiere los parámetros de pérdidas totales (Tabla 1.12) en los transformadores.

**TABLA 1.12** Pérdidas por fase y totales de los transformadores

Transformador	$W_{0-10}$ [W]
TR-10	437.3
TR-9	923.5
TR-8	789.2
TR-7	431.6
TR-6	442.6
TR-5	266.6
TR-4	149.3
TR-3	277.3
TR-2	359.1
TR-1	114.4
<b>Total</b>	<b>4190.9</b>

$W_{0-10}$ : Pérdidas por fase.

Se utilizará la capacitancia equivalente obtenida para el transformador TR-10, ya que este representa el modelo general de todos los transformadores.

$$C_{n-eq} = 0.38053047 \mu F$$

Por lo tanto:

$$Q_{C_{10}} = \frac{23kV^2}{3} 2\pi * 60Hz * 0.38053047\mu F = 25.296 \text{ kVAR}$$

Y por la condición de la expresión (1):

$$25.296 \text{ kVAR} \geq 4.1909 \text{ kW}$$

## SUB-CASOS DE ANÁLISIS

TERCER CASO A. Pérdida del alimentador del transformador TR-5. Se utiliza el alimentador de respaldo, de igual forma, se recrea la operación de cada uno de ellos en vacío.

Cuyas características son:

Conductor	1/0 AWG
Tensión	25 kV
dc	8.52 mm
da	23.18 mm
T	6.6 mm
k	2.3
Longitud	0.535 km

Por lo tanto, la nueva configuración nos proporciona los siguientes datos:

**TABLA 1.13** Características topográficas del nuevo sistema bajo estudio

Alimentador	Longitud del cable [km]	$C_n$ [ $\mu F$ ]
SE-P* a TR-10	0.53518	0.06824663
SE-P* a TR-9	0.66300	0.08454635
SE-P* a TR-8	0.77605	0.09896259
SE-P* a TR-7	1.76149	0.22462679
SE-P* a TR-6	1.86932	0.23837736
SE-P* a TR-5	2.42859	0.30969598
SE-P* a TR-4	2.21897	0.28296505
SE-P* a TR-3	2.07685	0.26484178
SE-P* a TR-2	1.94965	0.24862112





SE-P\* a TR-1 2.32076 0.29594540

SE-P\*: Subestación Principal.

NOTA:  $C_n$  se obtiene del producto de la capacitancia y la longitud que tiene cada alimentador.

Se realiza la equivalencia correspondiente con el conductor de la acometida a la subestación principal:

**TABLA 1.14 Equivalencia de capacitancias del sistema modificado**

Alimentador	$Cn_{eq} [\mu F]$
TR-10	0.2046061
TR-9	0.2209058
TR-8	0.2353220
TR-7	0.3609862
TR-6	0.3747368
TR-5	0.4460554
TR-4	0.4193245
TR-3	0.4012012
TR-2	0.3849805
TR-1	0.4323048

Se implementa para cada alimentador la expresión (2) con la capacitancia equivalente obtenida y se registra en la Tabla 1.15.

**TABLA 1.15 Potencia reactiva capacitiva del sistema modificado**

Alimentador	$Q_c^* [kVAR]$
TR-10	13.601
TR-9	14.684
TR-8	15.643
TR-7	23.996
TR-6	24.911
TR-5	29.652
TR-4	27.875
TR-3	26.670
TR-2	25.592
TR-1	28.737

$Q_c^*$ : Potencia reactiva capacitiva por fase.

Y por la condición impuesta por la expresión (1): recordando que los datos de las pérdidas de los transformadores son los mismo que en los casos anteriores.

**TABLA 1.16 Comparación y evaluación en el sistema modificado**

Transformador	$Q_c^* [kVAR]$	$W_{0-10} [W]$	$Q_c \geq W_{0-10}$
TR-10	13.601	437.3	Si
TR-9	14.684	923.5	Si
TR-8	15.643	789.2	Si
TR-7	23.996	431.6	Si
TR-6	24.911	442.6	Si
TR-5	29.652	266.6	Si
TR-4	27.875	149.3	Si
TR-3	26.670	277.3	Si
TR-2	25.592	359.1	Si
TR-1	28.737	114.4	Si

$Q_c^*$ : Potencia reactiva capacitiva por fase.

$W_{0-10}$ : Pérdidas por fase.

Todos los casos en donde la condición de la expresión (1) se cumple, se ratifica que el transformador es susceptible para el fenómeno de ferro-resonancia.

TERCER CASO B. Con la nueva topología del sistema, se considera la pérdida del alimentador del transformador TR-5 y se utiliza el alimentador de respaldo, pero con la

característica de que todos los transformadores presentan una operación en vacío.

Se requiere las pérdidas totales en todos los transformadores, las cuales se reportan en la Tabla 1.12.

Se utilizará la capacitancia equivalente obtenida para el transformador TR-5, ya que este representa el alimentador general entre todos los transformadores.

$$C_{n-eq} = 0.4460554 \mu F$$

Por lo tanto:

$$Q_{c-10} = \frac{23kV^2}{3} 2\pi * 60Hz * 0.4460554 \mu F = 29.652 kVAR$$

Y por la condición de la expresión (1):

$$29.652 kVAR \geq 4.1909 kW$$

## 5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Para el primer caso presentado, se observa que cada transformador en la condición de operación en vacío, presenta las condiciones idóneas para la aparición de la ferro-resonancia. Esto debido a que la potencia reactiva capacitiva de cada alimentador del transformador es mayor a las pérdidas por fase del mismo, esto se refleja en la tabla de resultados (1.11).

En el segundo caso, se presenta la condición de operación de vacío en todos los transformadores, dando como resultado las condiciones idóneas para la presencia del fenómeno. Esto se refleja en la alta concentración de potencia reactiva capacitiva en comparación a las pérdidas totales presentes en todos los transformadores.

En el caso número tres, se realizan los dos anteriores con el cambio en la configuración de la topología de la red, la cual presenta la pérdida del alimentador del TR-5 que representa el alimentador del sistema radial y su sustitución por el alimentador de respaldo que se encuentra entre la subestación principal y el TR-10.

Para el caso tres, inciso a, se plantea la operación en vacío de un transformador y observa si es susceptible al fenómeno de estudio, esto mismo se hace con todos los transformadores presentes en el sistema. Dando como resultado la idónea condición en cada uno de los transformadores.

Para el caso tres, inciso b, se plantea la operación en vacío de todos los transformadores y se plantea si son idóneos al fenómeno de la ferro-resonancia. Dando como resultado la probable aparición del fenómeno, debido que se obtiene una potencia reactiva capacitiva mayor que las pérdidas presentadas en los transformadores.

Similarmente, parece que el sistema trabajando con el conductor de respaldo presenta valores mayores de potencia reactiva capacitiva y capacitancia, que los obtenidos con el sistema básico de operación, esto se refiere en las longitudes que presentan las dos configuraciones. La distancia más significativa corresponde a la del sistema trabajando con el





alimentador de respaldo, de conformidad a los datos presentados en la Tabla 1.17.

**TABLA 1.17** Comparación entre longitudes y capacitancias obtenidas en los diferentes casos de estudio

Caso	Longitud del cable [km]	Cn [ $\mu$ F]
I	1.91476	0.244171
II	1.91476	0.244171
III. A	2.42859	0.30969598
III. B	2.42859	0.30969598

Se observa una diferencia del 21.15% entre las longitudes y de las capacitancias del sistema.

## 6. CONCLUSIONES

- Bajo condiciones de operación de poca carga o vacío los transformadores que conforman el sistema bajo estudio, son susceptibles para la presencia del fenómeno de la ferro-resonancia.
- Bajo condiciones comunes de operación del sistema (con carga), es poco probable que presente el fenómeno de ferro-resonancia.
- Para prevenir la incidencia del fenómeno de ferro-resonancia, se recomienda evitar la operación de los transformadores en vacío o con cargas inferiores al 5%.
- En el caso en el cual se plantee la operación de los transformadores antes mencionados a un porcentaje menor al 5% de su carga nominal, se recomienda la instalación de bancos de resistencias, con la finalidad de compensar el estado operativo.
- Se recomienda la implementación protección contra sobretensiones en extremo de la red de suministro, con la finalidad de proporcionar una trayectoria hacia a tierra de las sobretensiones que se puedan presentar por diferentes fenómenos.
- Se recomienda la desconexión del alimentador de respaldo en condiciones de operación de baja carga, ya que presenta los estados más susceptibles para la incidencia del fenómeno de ferro-resonancia.

## REFERENCIAS

- [1] IEEE Transactions on Power Delivery. *Modeling and Analysis Guidelines for Slow Transients – Part III: The Study of Ferro-resonance*. Vol. 15.No. 1. 2000
- [2] IEEE Std 242-2001. *IEEE Recommended Practice for Protection and Coordination of Industrial and Commercial Power systems*. 2001
- [3] Gönen T. *Electric Power Distribution System Engineering*. McGraw-Hill. 1986.
- [4] CONDUMEX. *Manual técnico de cables de energía*. México. 2006
- [5] William H. Kersting. *Distribution System Modeling and Analysis*. CRC Pres. 2012.
- [6] Westinghouse Electric Corporation. *Electrical Transmission and Distribution Reference Book 4<sup>th</sup>.ed*. EUA. 1964.
- [7] Comisión Federal de Electricidad. *Norma Distribución - Construcción de Sistemas Subterráneos*. CFE-BMT-DP. México. 2010.

- [8] Westinghouse Electric Corporation. *Electric Utility Engineering Reference Book: Vol. 3 Distribution System*. EUA. 1965.

## AUTORES

**Fernando Toledo Toledo**. Ingeniero Industrial en Electricidad. (ITRO). Realizó estudios de Maestría y Doctorado (Ing. Eléctrica) en la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESIME-IPN. Desde 1981 es profesor investigador de la UAM-A donde produce software didáctico y comercial para el análisis de sistemas eléctricos.  
*fioledo2@azc.uam.mx*.

**Miguel Angel Tabares Sanchez**. Ingeniero Electricista por la UAM-A. Actualmente desarrolla su programa de maestría en la SEPI-ESIME-IPN. Trabaja principalmente en el área de modelado y análisis de sistemas de potencia.  
*miguel\_tabares\_11@hotmail.com*





## Análisis, diseño y simulación de un SFVI en la UACM-SLT en Helioscope.

RICARDO LEDO

Universidad Autónoma de la Ciudad de México, San Lorenzo Tezonco, Programa de Energía, CDMX, 09790, México.

Autor de Correspondencia: Ricardo Flores Ledo (e-mail: ricardo.flores.ledo@estudiante.uacm.edu.mx).

**RESUMEN** La siguiente investigación parte del objetivo de analizar la factibilidad de un SFVI, como un sistema activo sustentable para la eficiencia energética en las edificaciones. Tomando como referencia la Universidad Autónoma de la Ciudad de México, plantel San Lorenzo Tezonco. Donde el estudio se enfoca en 4 bloques que son: el social, el ambiental, el económico y el tecnológico. A través de la viabilidad sobre la propuesta de un proyecto, de energía renovable que busca la transición hacia una edificación carbono neto-cero, y, así cambiar paulatinamente a un edificio sustentable que reduzca el impacto ambiental. El SFVI a implementar en la UACM-SLT, propone cubrir el 40% del consumo anual, con un sistema de 401.06 KWp, diseñado y simulado con Helioscope y Google Earth que son herramientas digitales. Los cálculos previamente utilizados, se basan en la metodología del programa, "CIUDAD SOLAR", una estrategia de sustentabilidad energética para la Ciudad de México.

**PALABRAS CLAVE:** Edificación Carbono neto cero, Helioscope, SFVI.

### 1. INTRODUCCIÓN.

La energía solar como fuente de energía renovable, se produce mediante los fotones incidentes en los módulos fotovoltaicos y provocan el efecto fotoeléctrico transformando la energía del sol en energía eléctrica.

Los diversos cambios climáticos que está sufriendo el planeta tierra, en las últimas décadas, han complicado los pronósticos climáticos, por lo que se está intentando, paulatinamente transitar al futuro de las nuevas generaciones de energía que ayuden a reducir el calentamiento global y el efecto invernadero.

De acuerdo al futuro de la energía, esta segmentada por varias áreas, y una de las importantes a nivel mundial se centra en la energía proveniente del sol, la cual es un recurso natural renovable prácticamente infinito, ante ello, en los últimos años se han realizado varias investigaciones teórico-prácticas que, apuestan por la viabilidad y la transición hacia una edificación carbono neto-cero, que permite el cambio hacia edificios sustentables y se reduzca el impacto ambiental. Algunos estudios han arrojado buenos resultados tal es el caso del tema de investigación "*Orientation-Optimization Simulation for Solar Photovoltaic Plant of Cairo International Airport*" propuesta Emeara y Gawad, los cuales proponen la instalación de una planta fotovoltaica en el Aeropuerto Internacional de El Cairo, y con ello, contribuir a generar energía, reducir costos energéticos, principalmente en las estaciones del año verano e invierno, empleando una metodología:

"La simulación para la generación de energía y el análisis de orientación-optimización se realizó mediante el software PVsyst. Los resultados de la optimización indicaron que el ángulo azimutal óptimo es  $0^\circ$ , el ángulo óptimo de inclinación anual es  $30^\circ$  y la energía generada es de alrededor de 35 GWh / año. Los ángulos de inclinación óptimos para las dos estaciones son  $10^\circ$  en verano y  $50^\circ$  en invierno, lo que maximiza la energía generada en aproximadamente 36,5 GWh / año. Este estudio de optimización contribuye de forma eficaz a incrementar la producción de energía mediante la instalación de una planta fotovoltaica y el uso de una orientación óptima de los paneles fotovoltaicos, además de poder ahorrar alrededor del 50% del consumo eléctrico anual del Cairo-International-Airport Terminal-Building 3." [1]

En cuanto a la investigación "Solar PV energy system in Malaysian airport: Glare analysis, general design and performance assessment" propuesta por los autores:

Sreenath, Sudhakar, Yusop, Solomin, Kirpichnikova, quienes proponen el estudio, sobre el análisis del rendimiento técnico de una planta solar fotovoltaica en el aeropuerto de Kuantan, para ello, se utiliza el software







SolarGis, y se hace una selección de ocho zonas, claves del terreno del aeropuerto y seleccionan la más viables. Esta planta fotovoltaica propone:

57.143 módulos fotovoltaicos de silicio cristalino. Cada cadena fotovoltaica consta de 20 módulos fotovoltaicos. El número de strings en toda la planta fotovoltaica es de 2.857. La planta fotovoltaica propuesta requiere 40 números de inversores centrales y 20 números de transformadores. Se espera la planta de energía solar fotovoltaica propuesta generar 26.304 MWh anuales y esta generación de energía es 168 veces el consumo de energía del edificio de la terminal del aeropuerto. La mayor producción de energía se observará en marzo (2.514 MWh). Se proyecta que el rendimiento final medio mensual varíe desde un valor máximo de 125,70 MWh / MWp-mes en marzo a un mínimo de 90,70 MWh / MWp-mes en diciembre. [2]

Además, es importante mencionar, que la unificación de los edificios con sistemas solares, es una forma asequible para transformar el consumo de energía renovable e ir disminuyendo los cambios climáticos y ambientales de las grandes ciudades. El futuro de los edificios y “la industria de las energías renovables se mueve rápidamente, y coherentemente con ello hemos asistido a un desarrollo sin precedentes en la integración de la energía fotovoltaica en edificios en los últimos años sobre todo en Estados Unidos, Europa y Japón, donde se han implementado diversos programas de incentivo económico y científico, que han dado origen a un tejido industrial de gran dinamismo y creciente importancia.”[3]

También existen en el mercado muchos programas de diseño y simulación de sistemas fotovoltaicos que nos sirven para realizar un trabajo de manera deslocalizada de diseño y simulación, algunos de los que se utilizan actualmente son: Helioscope, PVSyst, y Sketch up+ skelion, cada uno de ellos tiene ventajas como herramientas digitales, las cuales se muestran en la **tabla 1** comparativa.

Partiendo de lo descrito en los artículos anteriores, comienza la presente investigación que propone un análisis de la viabilidad de un sistema fotovoltaico interconectado para implementar a la red (SFVI) de CFE en la Universidad Autónoma de la Ciudad de México (UACM) ubicada en San Lorenzo Tezonco (SLT), Iztapalapa, CDMX.

Por otra parte, se analiza la facturación eléctrica del consumo anual total kWh, teniendo como base el consumo por día, para calcular la potencia del sistema y el número módulos a instalar.

Después, se realiza el dimensionamiento del sistema SFVI a diseñar, mediante los softwares Helioscope y Google Earth, para su posterior instalación con los elementos requeridos, para una óptima eficiencia del sistema, apelando a la factibilidad económica, social, ambiental y tecnológica.

Para realizar la evaluación económica se toma en cuenta el costo total de los elementos que conforman el sistema y la generación de energía de los módulos fotovoltaicos.

Con lo antes expuesto, se pretende analizar la viabilidad para implementar un sistema SFVI, que cubra el 40% del consumo eléctrico y bajar el costo de la facturación eléctrica anual de la UACM San Lorenzo Tezonco.

Así mismo, se presentan los siguientes objetivos para el análisis de la investigación:

- Analizar el recibo eléctrico de consumo anual de la UACM San Lorenzo Tezonco para realizar una simulación de un SFVI en los techos de los edificios A, B, C y F con los programas Helioscope y Google Earth.
- Diseñar un sistema con el software Helioscope a partir de las medidas de área estimadas por medio del software Google Earth para cubrir el 40% del consumo eléctrico en UACM.
- Examinar el apartado de la normativa NOM-001 correspondiente a Sistemas Fotovoltaicos.
- Describir la viabilidad social, ambiental, económica y tecnológica.

Por otra parte, se debe de consultar ciertos apartados de la NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-001-SEDE-2012, INSTALACIONES ELECTRICAS PARA SFVI, como se menciona en INNTECSOL (2020): el artículo 705 de la NOM-001 nos habla de la *interconexión a CFE*, sobre requerimientos y la aprobación del equipo, ya que todo equipo utilizado en la instalación debe estar aprobado para el uso proyectado: para poder interconectarse a CFE debemos cumplir con lo estipulado en este artículo, es decir, los equipos deben cumplir con la certificación NMX-J-643 - ANCE [4].

Los inversores interactivos para la interconexión a equipos deben funcionar en paralelo con el sistema de energía eléctrica. Deberán ser etiquetados en sitio para el uso previsto del servicio de interconexión. CFE no exigirá desconexión porque produzcas tu propia energía. Siempre y cuando el motor o generador (celdas fotovoltaicas) estén ubicados en el exterior y la desconexión sea accesible. Esto con el fin de proteger su infraestructura, en caso de una mala instalación que ponga en riesgo al usuario o a cualquier persona.





TABLA 1. Comparativa de softwares de diseño y simulación de SFV [5].

Comparativa.	PROGRAMAS PARA DISEÑO Y SIMULACIÓN DE SFV		
	PVSyst	Sketch Up+skelion	Helioscope
<i>Facilidad de Uso</i>	Requiere mucha práctica y tiempo para acostumbrarse, ya que el software tiene muchas características y opciones	Fácil de usar, pero requiere práctica para crear los modelos 3D más atractivos	El software de simulación más fácil de usar de los tres.
<i>Reconocimiento Global</i>	PVSyst como software es el software de simulación solar preferido en toda la industria. Los expertos y veteranos en el campo garantizan simulaciones precisas del software de diseño solar.	SketchUp es el software de diseño de modelos 3D más conocido a nivel mundial.	Helioscope es un software relativamente nuevo cuyo uso se está poniendo al día. Afirma tener una precisión de simulación dentro del 1% de PVSyst. Sin embargo, su uso en India es limitado ya que las imágenes de Google Map renderizadas no son las más claras.
<i>Base de datos de Componentes incorporada</i>	PVSyst viene con una base de datos incorporada para bases de datos meteorológicas como NASA, Meteonorm, PVGIS, y también tiene una amplia base de datos de componentes. Los datos también se pueden personalizar e importar. Algunas bases de datos meteo cobran por la información más reciente y cuyo precio no está cubierto en la licencia de PVSyst. El informe de PVSyst es un componente crítico de una propuesta de venta, ya que PVSyst proporciona estimaciones de energía, pérdidas y la viabilidad general y el rendimiento de la planta, que los clientes esperan antes de continuar con la instalación de la planta de energía solar fotovoltaica.	Requiere que un complemento pagadero llamado Skelion se descargue adicionalmente para que SketchUp sea utilizable por los diseñadores de energía solar fotovoltaica. El complemento viene con su base de datos de componentes. La base de datos de paneles solares fotovoltaicos es personalizable.	Helioscope es una aplicación basada en web, por lo que todos los componentes están disponibles en el software. El software también está integrado y sincronizado internamente con Google Maps.
<i>Importancia en una propuesta de venta</i>	PVSyst es un software de computadora descargable que solo es compatible con Windows. Los diseñadores de energía solar fotovoltaica podrán utilizar PVSyst solo en el sistema en el que lo hayan instalado.	No es el componente más crítico de una propuesta de venta, ya que el modelo 3D generado a partir de SketchUp + Skelion se utiliza principalmente para impresionar aún más a sus clientes con las imágenes de la potencial planta de energía solar	Forma un componente crítico de una propuesta de venta en los países que se acepta, ya que proporciona estimaciones de energía, pérdidas y viabilidad general y rendimiento de la planta, que los clientes esperan antes de continuar con la instalación de la energía solar fotovoltaica.
<i>Compatibilidad de acceso y sistema</i>	La interfaz de usuario / experiencia de usuario de PVSyst es bastante antigua, difícil de usar y no muy atractiva a la vista. La UI / UX hace que PVSyst sea en parte un software aún más difícil de usar.	SketchUp y Skelion es un software de computadora descargable que es compatible con Windows y macOS. Los diseñadores de energía solar fotovoltaica podrán utilizar SketchUp solo en el sistema en el que lo hayan instalado.	Helioscope es una aplicación basada en web. Los diseñadores de energía solar fotovoltaica pueden crear una cuenta de usuario en el sitio web de Helioscope y acceder al software y sus funciones desde cualquier sistema del mundo.
<i>Interfaz de Usuario</i>	La interfaz de usuario / experiencia de usuario de PVSyst es bastante antigua, difícil de usar y no muy atractiva a la vista. La UI / UX hace que PVSyst sea en parte un software aún más difícil de usar.	SketchUp + Skelion tiene una UI / UX muy simple y directa que hace que el software sea fácil de usar	Helioscope tiene la interfaz de usuario / experiencia de usuario más simple, fácil de usar e intuitiva.

. Reo (sif.) Tabla de Diferencias claves. Tomado de: <https://reo.online/feed/pvsyst-vs-helioscope-vs-sketchup/>

## 2. DATOS Y METODOLOGIA.





La metodología que se utiliza, se sustenta bajo algunas implementaciones que sigue “Ciudad Solar, Estrategia para la sustentabilidad energética en CDMX”, con base a una Estrategia de sustentabilidad energética para la Ciudad de México, empleado los siguientes pasos:

- Se realiza el análisis del consumo eléctrico por medio de la facturación eléctrica (2019-2020) de la UACM San Lorenzo Tezonco.

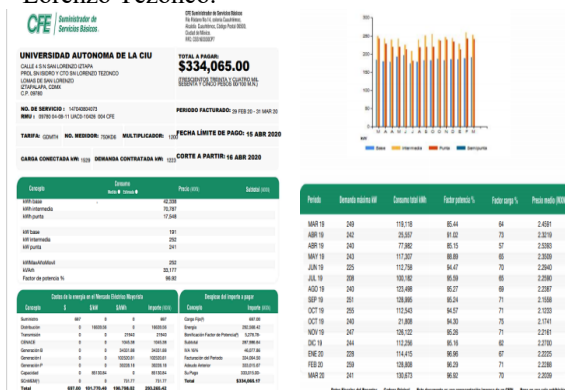


FIGURA 1. Facturación Eléctrica UACM-SLT. (CFE, 2019-2020)

En la **figura 1**, se observa que el costo mensual por consumo de energía eléctrica del periodo de Febrero de 2020 a Marzo de 2020 fue de \$334,065.00 y, el cobro está basado en la tarifa GDMTH, que tiene 3 periodos de consumo los cuales son: Base, Intermedia y Punta.

TABLA 2. Consumo Eléctrico de la UACM-SLT. (CFE, 2020)

AÑO	MES	CONSUMO
2019	MARZO	119,118
2019	ABRIL	25,557
2019	ABRIL	77,982
2019	MAYO	117,307
2019	JUNIO	112,758
2019	JULIO	100,182
2019	AGOSTO	123,498
2019	SEPTIEMBRE	128,995
2019	OCTUBRE	112,543
2019	OCTUBRE	21,808
2019	NOVIEMBRE	126,122
2019	DICIEMBRE	112,256
2020	ENERO	114,415
2020	FEBRERO	128,808
2020	MARZO	130,673
<b>CONSUMO TOTAL ANUAL</b>		<b>1,552,022</b>

Se considera, el consumo total anual de 1,552,022 kWh, que se muestra en la **tabla 2** de Marzo 2019 a Marzo 2020 para realizar el dimensionamiento del SFVI.

- Con base, al acuerdo de interconexión a las redes generales de distribución para centrales eléctricas con

capacidad menor a 0.5MW, que maneja CFE, se dimensiona un SFVI al 40% para cumplir con uno de los objetivos de la investigación.

Cabe señalar, que se parte del consumo anual para llevarlo al consumo objetivo que se pretende cubrir, y así poder calcular la potencia del sistema, mediante el cálculo del número de módulos fotovoltaicos necesarios. Con base a esto, ver el área requerida para la instalación del SFVI [6].

En cuanto a las emisiones de dióxido de carbono evitadas, se utiliza el factor de emisiones (FE) que considera la generación de centrales eléctricas, que entregan energía a la red eléctrica nacional y este se multiplica por la generación del sistema.

Por último, se realiza el análisis del periodo de recuperación por medio del costo de los elementos del SFVI, entre el ahorro derivado de la generación del sistema kWh/año por el costo del kWh, en el periodo intermedio de la tarifa GDMTH, que es el lapso en el cual se genera electricidad de los módulos Fotovoltaicos (MFV).

**Dimensionamiento para cubrir el 40% del consumo eléctrico por medio de MFV.**

**FORMULA:**

$$D-40 = (Ec) (\%C) \quad (1)$$

**DONDE:**

D-40 = Dimensionamiento al 40%  
 %C = Porcentaje de consumo a dimensionar.  
 Ec = Energía consumida por día.

**DATOS:**

Ec = 4252.115 kWh/día  
 %C=40%

**SUSTITUCIÓN:**

$$D-40 = (4252.115 \text{ kWh/día}) (0.40) = 1700.846 \text{ kWh/día}$$

**Cálculo de Potencia del Sistema.**

**FORMULA:**

$$P_M = \frac{(E_c)(F_s)}{(H_p)(N_s)} \quad (2)$$

PM = Potencia del sistema [kW].  
 Ec = Energía consumida por día [kWh/día].  
 Fs = Factor de seguridad o sobredimensionamiento típicamente 0-10% (1 a 1.1).  
 Hp = Horas pico (insolación) [hr]

**DATOS:**

Ec = 1700.846 kWh/día  
 Fs = 1  
 Hp = 5.3 h  
 Ns = 0.8

**SUSTITUCIÓN:**

$$P_M = \frac{(1700.846 \text{ kWh/día})(1)}{(5.3 \text{ h})(0.8)} = 401.06 \text{ kWp} = 401058.02 \text{ Wp}$$



## Cálculo de número de módulos.

### FORMULA:

### DONDE:

$$\# \text{ de mod.} = \frac{(PM)}{(CM)} \quad (3)$$

PM=Potencia del sistema [kWp]  
CM=Capacidad del Módulo [W]

### DATOS:

### SUSTITUCIÓN:

PM= 401058.02W  
CM= 490W

$$\# \text{ de mod.} = \frac{(401058.02W)}{(490W)} = 818.49 \approx 819 \text{ módulos}$$

## Cálculo de área requerida.

### FORMULA:

### DONDE:

$$Ar = (\# \text{ de paneles}) \left[ \left( \frac{(b)(h)}{1 \times 10^6} \right) \right] \quad (4)$$

Ar= Área requerida  
b= base  
h= altura

### DATOS:

### SUSTITUCIÓN:

b= 1098 mm  
h= 2176 mm

$$Ar = (819) \left[ \left( \frac{(1098)(2176)}{1 \times 10^6} \right) \right] (1.3) = 2543.83 \text{ m}^2$$

## Balance Medioambiental.

### FORMULA:

### DONDE:

$$CAE = (FE)(GER) \quad (5)$$

CAE= Contaminación Ambiental Evitada.  
FE= Factor de emisiones.  
GER= Generación con Energía Renovable.

### DATOS:

### SUSTITUCIÓN:

FE = 0.527 ton CO<sub>2</sub>e/MW [7].  
GER = 584.48 MWh

$$CME = (0.527 \text{ ton CO}_2\text{e/MWh})(584.48 \text{ MWh}) = 308.02 \text{ tCO}_2\text{e/año}$$

## Periodo de Recuperación.

### FORMULA:

### DONDE:

$$PR = \frac{(I)}{(A)} \quad (6)$$

I= Inversión  
A= Ahorro Anual.

### DATOS:

TABLA 3. Tabla de Costos.

INVERSIÓN		
Material/Servicio	Cantidad	Costo

Panel Trina Solar 490W TSM-DE18M.	819	\$ 3,268,564.34
Fronius Tauro Eco 100-3-D.	4	\$ 1,689,323.04
Cable Fotovoltaico.	5293 m	\$ 59,810.90
Estructura inclinada.	819	\$1,921,783.50
Instalación.	1	\$ 832,737.81
Mantenimiento	1	\$346,974.06
<b>Total</b>		<b>\$8,119,193.68</b>

Asimismo, tomando en cuenta la generación de 584,479.2 kWh/año de generación del SFV proyectado en Helioscope (véase en el **Apéndice A**) y el costo por kWh en periodo intermedio, son de \$1.5450 para el año 2021 [8].

### SUSTITUCIÓN:

$$PR = \frac{(\$8,119,193.68)}{\left( \frac{584,479.2 \text{ kWh}}{\text{año}} \right) (\$1.5450/\text{kWh})} = 8.99 \text{ años}$$

- c) Posteriormente, se utiliza la herramienta digital de google earth, para ubicar y tomar dimensiones de las Edificios A, B, C y F de la UACM-SLT



FIGURA 2. Área Disponible en azotea. (GOOGLE EARTH, 2021)

El área total para instalar el SFVI sería 3750 m<sup>2</sup> + 540 m<sup>2</sup> = 4290m<sup>2</sup>. Correspondiente a los edificios A, B, C y F.

Por consiguiente, se procede a ubicar los obstáculos y áreas donde se podría generar sombra (cuadros en color azul) a los módulos como se muestra en la **figura 3**.

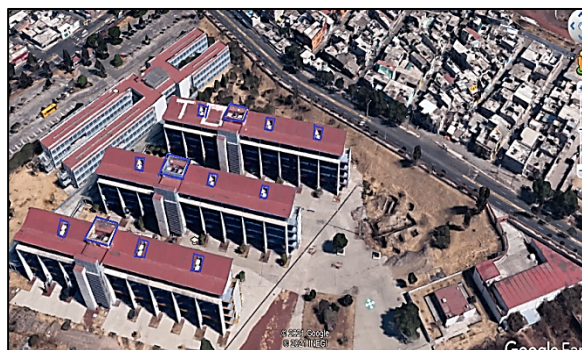


FIGURA 3. Área Disponible en azotea. (GOOGLE EARTH, 2021)



- d) Por último, se realiza el Diseño y Simulación con Helioscope y reportes generados con el mismo [9].

A continuación, se procede a generar el proyecto desde la interfaz inicial de Helioscope.



FIGURA 4. Página principal del programa. (HELIOSCOPE, 2021)

En la figura 4 se muestra como iniciar el proyecto de la UACM-SLT a simular.

Después, se localiza el lugar donde se realizará el proyecto, ubicado en las coordenadas 19°18'42.95" Norte y 99°03'28.49" Oeste, como se puede apreciar en la figura 5.

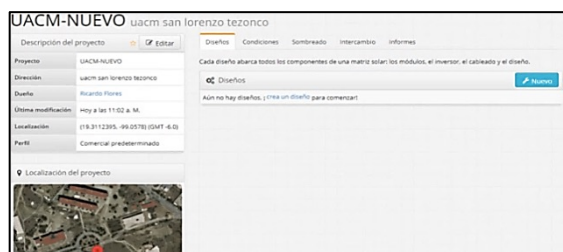


FIGURA 5. Creación del proyecto. (HELIOSCOPE, 2021)

En la figura 6 se puede ver cómo crear el diseño con la geolocalización del lugar establecida con las coordenadas anteriores. Iniciando un diseño nuevo para nuestro SFVI calculado anteriormente.

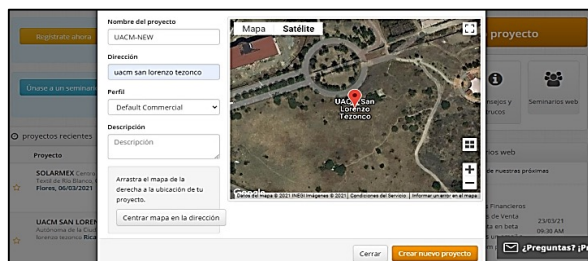


FIGURA 6. Creación de diseño. (HELIOSCOPE, 2021)

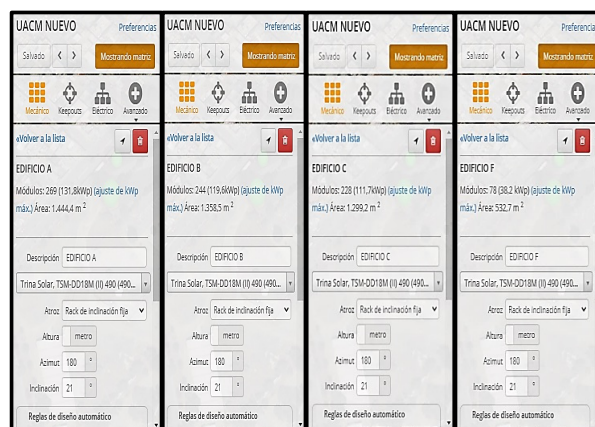


FIGURA 7. Creación de diseño. (HELIOSCOPE, 2021)

En la figura 7 se muestra el prediseño del sistema tomando en cuenta el área requerida y la potencia del sistema calculado en el dimensionamiento. Tomando en cuenta las variables como son: el tipo de módulos Trina Solar TSM-DD18M (II) 490W, su inclinación 21°, espaciado 0.5 m, orientación hacia el sur retrato vertical y azimut 180° para los casos de los edificios A, B, C y F.

Asimismo, se puede apreciar por cada edificio cuantos módulos se podrán instalar, como, por ejemplo, en el edificio A se estiman 269 módulos para instalar, para el B 244 módulos, para el C 228 y para el F 78 módulos fotovoltaicos para un total de 819 necesarios para poder cubrir el 40% del consumo.

Conociendo que existen 13 sombras en la azotea de los edificios, se toman como referencia, para crear el diseño del dimensionado, y estas no obstruyan la radiación solar, como se puede apreciar en la siguiente figura:



FIGURA 8. Cálculo de Sombras. (HELIOSCOPE, 2021)



FIGURA 9. Selección del inversor. (HELIOSCOPE, 2021)

Los inversores seleccionados para cubrir la potencia del sistema de 401.06 kW son 4 Fronius Tauro Eco 100-3-D (100 kW cada uno).

El diseño mecánico y eléctrico queda conforme a las figuras 10 y 11.



**FIGURA 10.** Diseño Mecánico. (HELIOSCOPE, 2021)

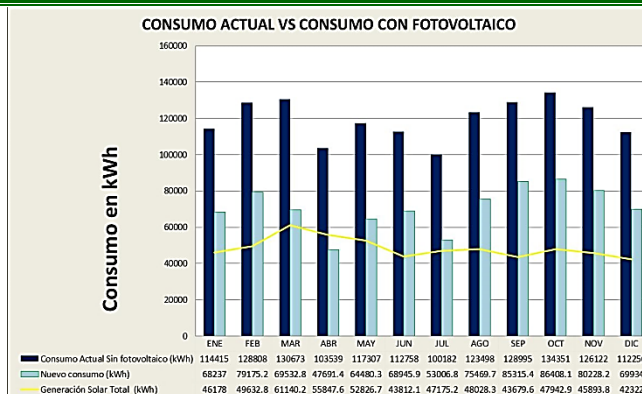


**FIGURA 11.** Diseño Eléctrico. (HELIOSCOPE, 2021)

Una vez terminado los diseños, se procede a la simulación del sistema fotovoltaico interconectado.

### 3. RESULTADOS.

Una vez simulado el SFVI en Helioscope y con los datos de generación de energía arrojados en el Apéndice A se presenta una prospección gráfica del antes y después del consumo de energía eléctrica.



**GRÁFICO 1.** Consumo Actual vs Consumo con fotovoltaico. Flores (2020) [Gráfico/Helioscope]

Con base a los resultados se determina que el proyecto es viable, por las siguientes razones:

- El periodo de recuperación de la inversión es de 8.99 años, atractivo para un proyecto de energía renovable en la UACM-SLT pensando que se puede implementar en un futuro ya que los precios de estos sistemas están bajando drásticamente.
- La contaminación ambiental evitada por el SFVI a instalar es de 308.02 tCO<sub>2</sub>e al año.
- Se debe ir transicionando a la aplicación de herramientas digitales que permitan trabajar de forma deslocalizada, y, ayude a continuar hacia una transición energética inteligente para enfrentar casos de emergencias sanitarias como lo es el SARS COV-2 mejor conocido COVID-19.
- Este tipo de sistemas activos en los edificios de la UACM se busca transicionar hacia una edificación carbono neto-cero, esto “significa que, a lo largo de un año, la edificación produjo tantas emisiones de carbono como las compensadas en el terreno, con las cuales las emisiones de carbono neta equivalen a cero” (Agencia Internacional de Energía. [sinf.])
- Helioscope es una herramienta digital esencial para los desarrolladores de proyectos fotovoltaicos que es nueva en el mercado pero muy eficiente para desarrollar este tipo de implementaciones de energía solar con un diseño y simulación fenomenal.

### 4. DISCUSIÓN.

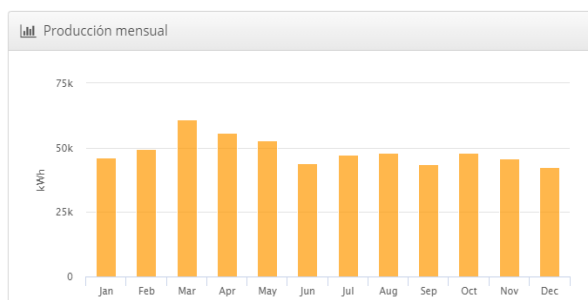




- Se debe realizar un análisis estructural de los edificios antes de comenzar la instalación fotovoltaica, proporcionados en las fichas técnicas del módulo trina solar seleccionado, que proporciona datos del peso de los módulos fotovoltaicos e inversores.
- Se propone checar las condiciones en las que está la instalación eléctrica de la Universidad, desde sitio y revisar los planos eléctricos de dicho inmueble.
- Un área disponible para instalar el SFVI podría ser los edificios de profesores E y D, además del estacionamiento con carpots, o en distintas áreas libres, de preferencia donde no tenga alcance a los módulos gente ajena.
- Se sugiere hacer un levantamiento en sitio para complementar la información que nos ayude a determinar la viabilidad de instalación del sistema.

## APÉNDICES.

**Apéndice A.** Reporte de Producción anual de SFVI en UACM-SLT.



**FIGURA 12.** Producción Mensual (HELIOSCOPE, 2021)

Mes	GHI (kWh / m <sup>2</sup> )	POA (kWh / m <sup>2</sup> )	Sombreado (kWh / m <sup>2</sup> )	Placa de identificación (kWh)	Red (kWh)
enero	132,5	164,5	142,6	54.674,1	46.178,0
febrero	140,2	162,1	150,3	57.580,8	49.632,8
marzo	177,9	190,6	186,4	71.357,0	61.140,2
abril	175,6	173,4	169,5	64.659,1	55.847,6
Mayo	176,7	163,8	160,0	60.888,1	52.826,7
junio	150,9	135,2	132,0	50.059,6	43.812,1
julio	156,7	144,9	141,0	53.379,6	47.175,2
agosto	153,9	148,0	144,3	54.848,6	48.028,3
septiembre	130,4	134,5	131,0	49.887,6	43.679,6
octubre	136,2	152,8	145,4	55.670,9	47.942,9
noviembre	130,4	158,2	139,5	53.396,0	45.893,8
diciembre	122,5	153,8	130,9	50.136,0	42.322,0

## AGRADECIMIENTOS

El autor Ricardo Flores Ledo agradece a los mentores académicos del Colegio de Ciencia y Tecnología del Programa de Energía de la UACM-SLT, que gracias al conocimiento impartido por cada uno de ellos, pudo plasmar por medio de este trabajo propuesto y que el CIE me da la oportunidad de presentar en su congreso CIE 2021.

## REFERENCIAS.

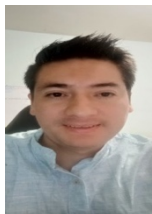
- [1]. Mohamed S. Emeara, A. F. (2021). "Orientation-Optimization Simulation for Solar Photovoltaic Plant of Cairo International Airport". *The Egyptian International Journal of Engineering Sciences and Technology*, 45.
- [2]. S. Sreenath, K. S. (2020). Solar PV energy system in Malaysian airport: Glare analysis, general design and performance assessment. *Energy Reports*, 698.
- [3]. Silva, J. C. (2015). *Integración de Sistemas Fotovoltaicos en edificios de oficinas en bajas latitudes: estudio de balance energético aplicado a brasil*. Madrid.
- [4]. INNTECSOL. (2020). <https://www.inntecsol.mx/energia-solar/nom-001-paneles-solares/>.
- [5]. POWER, R. (2020). *REO POWER*. Obtenido de <https://reo.online/feed/pvsyst-vs-helioscope-vs-sketchup/>
- [6]. SEDECO. (07 de 06 de 2019). Ciudad Solar Estrategia de sustentabilidad energética para CDMX. *Capacitación para el programa de instalación de SFV en edificios públicos de la CDMX*, 357-359. CDMX.
- [7]. CRE. (2019). *Factor de Emisión del Sistema Eléctrico Nacional*. CDMX.





- 
- [8]. CFE. (2021). *CFE*. Obtenido de <https://app.cfe.mx/Aplicaciones/CCFE/Tarifas/TarifasCRENegocio/Tarifas/GranDemandaMTH.aspx>
- [9]. HELIOSCOPE. (2020). *Helioscope*. Obtenido de [www.helioscope.com](http://www.helioscope.com)

## Autor.



Ricardo Flores Ledo. Pasante de Ingeniería en Sistemas Energéticos por la Universidad Autónoma de la Ciudad de México del plantel San Lorenzo Tezonco, perteneciente al Programa de Energía con especialidad en Sistemas Solares Fotovoltaicos, originario de la ciudad de Orizaba, Veracruz, México.

Participación en la Secretaria de Desarrollo Económico como analista de SFV mediante el proyecto “Ciudad Solar. Estrategia de Sustentabilidad Energética para la Ciudad de México” realizando análisis de viabilidad en próximas instalaciones de Sistemas Fotovoltaicos en edificios gubernamentales de la Ciudad de México. En la actualidad laborando en la fábrica de módulos fotovoltaicos Sol y Litio de México S.C en la ciudad de Rio Blanco Veracruz en el área de ingeniería en proyectos solares.





## Evaluación del uso de lipasas de *Leonotis nepetifolia* para la producción de biodiesel vía catálisis enzimática

LUIS F. HERNÁNDEZ CASAS<sup>1</sup>, MIGUEL M. AGUILERA FLORES<sup>1</sup>, VERÓNICA ÁVILA VÁZQUEZ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Politécnico Nacional, Unidad Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Zacatecas, Blvd. del Bote 202 Cerro del Gato Ejido La Escondida, Col. Ciudad Administrativa 98160 Zacatecas, Zac.

Autor de Correspondencia: Verónica Ávila Vázquez (vavila@ipn.mx).

Este trabajo es financiado bajo el proyecto de investigación No. 20210902 registrado en la Secretaría de Investigación y Posgrado del Instituto Politécnico Nacional.

**RESUMEN** Los biocombustibles ofrecen una alternativa de producción de energía ante la alta demanda que se tiene por las necesidades de la población, permitiendo no solamente el abastecimiento energético e independencia de otras fuentes de energía, sino también, la creación de empleos y en materia ambiental, la reducción de emisiones. El biodiésel es uno de los biocombustibles que más importancia han tomado, lo cual se puede ver en el aumento de su producción a nivel mundial año, en la búsqueda de tecnologías para mejorar los procesos y en el peso que ha tomado en políticas energéticas.

La catálisis enzimática frente a la catálisis convencional ofrece diferentes ventajas: reducción de subproductos, condiciones suaves de operación y una limpieza y purificación más sencilla. Sin embargo, una de las desventajas que presenta es el costo del biocatalizador. Por esto, las investigaciones para el desarrollo de catalizadores enzimáticos buscan ofrecer alternativas que permitan reducir estos costos. En este trabajo se hace uso de la especie *Leonotis Nepetifolia*, que es catalogada como invasora, para realizar una extracción de lipasas a partir de su semilla y la posterior medición de su actividad enzimática en diferentes sustratos: aceite de oliva y aceite usado. Después se llevaron a cabo las síntesis de biodiésel, usando el extracto de lipasas en tres diferentes sustratos: aceite usado, aceite de oliva y aceite extraído de la semilla de bola africana. Para posteriormente realizar la caracterización fisicoquímica del biodiésel.

**PALABRAS CLAVE:** Lipasas, catálisis enzimática, Biodiésel, *Leonotis Nepetifolia*.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las necesidades energéticas de la población van en aumento, esto conlleva a un desabasto de energía para diferentes sectores. Por ello es necesario contar con alternativas a la producción de energía convencional, las cuales no solo permiten complementar las fuentes de energía ya existentes, en algunos casos permiten reducir la emisión de contaminantes o aprovechar recursos presentes en zonas específicas.

Los biocombustibles son una fuente de energía alterna que se obtiene de la biomasa, entendiéndose como biomasa a la materia orgánica que haya tenido su origen de un proceso biológico de organismos recientemente vivos, ya sea de origen animal o vegetal [1]. El biodiésel es un biocombustible que presenta un contenido energético y características fisicoquímicas muy similares al diésel tradicional, por lo que tienen rendimientos parecidos, sin embargo, este permite reducir emisiones en su combustión. El método más común usado para producir biodiésel es mediante una reacción de transesterificación, en donde un triglicérido reacciona con un alcohol en presencia de un catalizador. Normalmente la catálisis se da en presencia de catalizadores químicos, los cuales ya han sido investigados ampliamente e incluso ya son usados a nivel industrial, sin embargo, también existe la posibilidad de usar biocatalizadores como lo pueden ser enzimas, con lo cual se pueden obtener ventajas como: condiciones más suaves de reacción, relaciones alcohol-triglicérido bajas, alta especificidad hacia los sustratos (evitando reacciones no deseadas), no son corrosivos, separación más sencilla de producto, subproductos y catalizador, entre otras [2, 3, 4].





Las lipasas son enzimas de gran importancia en los sistemas biológicos, se pueden encontrar en microorganismos, plantas y animales. Estas pueden catalizar reacciones como alcoholólisis, hidrólisis e interesterificación [5, 6], y debido a ello, su uso está siendo investigado en diferentes giros industriales, entre ellos la producción de biocombustibles. El uso de enzimas y sus estudios se centran en las condiciones ideales de las enzimas, ya que de eso dependen los rendimientos en las reacciones.

La *Leonotis nepetifolia* o bola africana, es una especie exótica invasora con alto contenido oleaginoso en su semilla. Trabajos recientes han centrado su atención en especies oleaginosas, debido a que se ha encontrado que las lipasas que contienen sus semillas son responsables de la hidrólisis lipídica en la planta, por lo que la bola africana ha llamado la atención por su potencial como bioenergético.

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1. Extracción de la lipasa *Leonotis nepetifolia* (bola africana)

Las enzimas fueron extraídas siguiendo la metodología por el Avelar [7]. Se muelen 40 g de semilla en una licuadora doméstica y 50 mL de acetona previamente enfriada (277.15 K) durante los 10 min, adicionando más acetona fría para mantener la relación 1:5 p/v con respecto a las semillas. La pasta formada se agitó a 700 rpm por aproximadamente 16 h, se filtró a vacío la pasta y se dejó secar por 24 h a temperatura ambiente, el polvo obtenido se tamizó (1mm de poro) y se almacenó en un frasco en refrigeración para su posterior uso en la reacción de transesterificación.

### 2.2. Extracción, limpieza, desgomado y neutralización de aceite de bola africana

Se emplearon tres sustratos para la reacción de transesterificación de biodiesel: aceite residual, aceite de oliva comercial y aceite de la bola africana. Para el caso del sustrato de aceite residual se recolectó de un domicilio y solo fue filtrado para separar los sólidos que estuviesen presentes; en el caso de aceite proveniente de la bola africana se detalla a continuación el procedimiento realizado para su extracción y purificación de aceite

Las semillas de bola africana fueron extraídas de la planta de manera manual y puestas a secar durante 1 semana directamente al sol, fueron molidas en una licuadora doméstica, el polvo obtenido fue puesto en una estufa de

flujo convectivo a 333.15 K por 24 h para retirar el contenido de humedad.

La producción del aceite de las semillas de la bola africana se realizó mediante la extracción por solventes sólido-líquido (Soxhlet) Se utilizó 150 mL de hexano como solvente por 30 g del polvo de las semillas durante 3 h. Obtenido el aceite se dejó en una estufa de flujo convectivo a 378.15 K por 24 h, con el fin de eliminar residuos de solvente en el aceite.

Al aceite de bola africana se les adicionó 0.2 g de sulfato de sodio anhidro por cada 50 mL de aceite extraído, seguido de 5 min de una agitación vigorosa, se dejó reposar por 24 h, se centrifugó a temperatura ambiente a 4,500 rpm por 10 min, recuperando el sobrenadante que corresponde al aceite.

La primera etapa del desgomado consistió en calentar el aceite hasta una temperatura de 333.15 K y adicionar 3% v/v de agua destilada previamente calentada a la misma temperatura, después la mezcla se dejó en agitación constante por un periodo de 30 min. Se dejó enfriar y reposar hasta la separación de fases entre agua y aceite, recuperando la fase orgánica, ésta se centrifugó a 4,500 rpm por 5 min, separando fosfolípidos hidratables y agua en exceso del aceite.

El aceite es tratado con una solución de KCl al 1% y en una relación volumétrica aceite/KCl 98:2, la mezcla se agita y se mantiene a una temperatura de 343.15 K durante 15 min, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se centrifuga el sobrenadante a 4,500 rpm por 5 min, separando de esta manera el aceite de los fosfolípidos no hidratables.

Para la neutralización del aceite, se mezcla con glicerina comercial en una relación volumétrica aceite/glicerina 1:2, calentándolo en agitación constante por 30 min hasta alcanzar una temperatura de 393.15 K. Se dejó enfriar y se transfirió a embudos de separación para reposar por 48 h. Transcurrido el tiempo se separó el aceite, se calentó hasta 333.15 K; nuevamente se dejó reposar en ausencia de luz por 24 h con el fin de separar cualquier residuo de glicerina.

### 2.3. Reacción de transesterificación.

La reacción de transesterificación se llevó a cabo en un reactor por lotes a una temperatura de 318 K empleando tres sustratos: aceite de oliva virgen, aceite residual residencial y aceite de bola africana, como catalizador se usó





lipasa de *Leonotis nepetifolia* como catalizador, 20 % p/p, en relación con el sustrato añadido (8 g).

Se empleó una relación molar aceite-metanol de 1:3. El pH del medio de reacción se ajustó a 5.5 (considerando la actividad hidrolítica obtenida en investigaciones previas sobre las condiciones ideales para la catálisis de la reacción [8]) adicionando una solución de fosfatos en una relación del 20 % p/p con respecto al sustrato. El tiempo de reacción fue de 7 h.

## 2.4. Recuperación del biodiésel.

La mezcla de reacción se transfirió a tubos de ensayo, se centrifugaron a 4,500 rpm por 20 min para separar las impurezas del biodiesel (residuos de glicerina, metanol, buffer y agua del catalizador sólido).

A la fase líquida obtenida se le añadió 5 mL de hexano y 5 mL de agua desionizada para separar fase orgánica (biodiésel), de la fase acuosa (glicerina y agua), se centrifugó a 4,500 rpm por 20 min.

El biodiesel se recuperó y se colocó en un horno de flujo convectivo a una temperatura de 105°C por un periodo de 24 h con el fin de eliminar restos de solvente y el exceso de humedad.

## 2.5. Caracterización fisicoquímica.

### 2.5.1. Densidad.

Una vez retirada la humedad y el exceso se midió el volumen con un picnómetro y se calculó la densidad a partir de la ecuación (1) se obtuvo el parámetro deseado.

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (1)$$

Donde m es masa (g), v es volumen (mL) y  $\rho$  es la densidad obtenida (g/mL).

### 2.5.2. Humedad y materia volátil.

Se empleó la metodología de la norma NMX-F-211-SCFI-2012 y la ecuación (2).

$$\%HMV = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \quad (2)$$

Donde  $M_1$  es la masa de la muestra (g) y  $M_2$  la masa de la muestra sin humedad y materia volátil (g).

### 2.5.3. Índice de saponificación.

Se evaluó mediante la norma NMX-F-174-SCFI-2014 y empleando la ecuación (3).

$$I.S. = \frac{V_1 - V}{M} * 28.05 \quad (3)$$

Donde  $V_1$  es el volumen registrado del blanco (mL), V el volumen de las muestras (mL), M es la masa de la muestra y 28.05 son los mg de KOH equivalentes a 1 mL de HCl 0.05 N.

### 2.5.4. Índice de acidez.

Se evaluó mediante la metodología descrita en la norma ASTM D974 y la ecuación (4) el valor de parámetro expresado en mg de KOH.

$$I.A. = \frac{(V - V_1) * N * 56.1}{M} \quad (4)$$

Donde  $V_1$  es el volumen gastado en el blanco (mL), V es el volumen gastado en las muestras (mL), M es la masa de las muestras (g), 56.1 es el equivalente químico del KOH y N la normalidad de la solución.

### 2.5.5. Índice de yodo.

La determinación se realizó con la metodología descrita en la norma NMX-F-152-SCFI-2011 y la ecuación (5). Se expresa en g de  $I_2$ /100 g de aceite.

$$I.Y. = \frac{(V - V_1) * N * 12.69}{M} \quad (5)$$

Donde  $V_1$  es el volumen gastado en el blanco (mL), V es el volumen gastado en las muestras (mL), M es la masa de las muestras (g), 12.69 es el equivalente químico del yodo y N la normalidad de la solución.

### 2.5.6. Índice de peróxido.

Se realizó siguiendo la metodología expuesta en la norma NMX-F-154-SCFI-2011 y la ecuación (6), expresado en miliequivalentes de peróxido contenidos en 1 kg de grasa o aceite.

$$I.P. = \frac{(V - V_1) * N * 1000}{M} \quad (6)$$

Donde  $V_1$  es el volumen gastado en el blanco (mL), V es el volumen gastado en las muestras (mL), M es la masa de las muestras (g) y N la normalidad de la solución.





## 2.6.7. Corrosión en lamina de cobre.

La determinación para las muestras de la reacción de transesterificación se realizó con base a la metodología ASTM D130.

Se comparó el color obtenido de la lámina de cobre con la lámina patrón de la Figura 1.

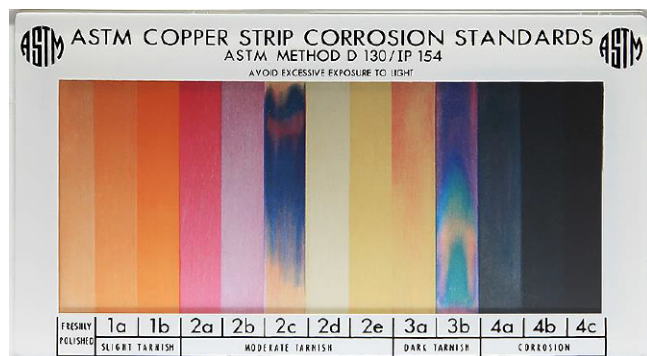


FIGURA 1. Lamina patrón. ASTM COPPER STRIP CORROSION STANDARDS (ASTM METHOD D130/IP 154).

## 3. RESULTADOS

### 3.1. Rendimiento de la transesterificación.

La reacción fue realizada con tres sustratos diferentes (aceite de oliva, residual y de bola africana), para los cuales se realizaron triplicados. En la Tabla 1 se encuentran los rendimientos de los promedios obtenidos, dentro de los cuales el mayor pertenece al aceite de oliva ( $71.3075 \pm 3.3474$ ), ligeramente superior a lo obtenido por otros sustratos.

TABLA 1. Resultados de rendimiento de la reacción.

Aceite	Rendimiento (%p/p)	Desviación estándar
Reusado	71.30	3.34
Oliva	69.55	4.79
Bola africana	68.33	-

### 3.2. Propiedades fisicoquímicas.

En la Tabla 2 se muestra una comparativa entre el biodiésel obtenido en este ensayo y sus propiedades fisicoquímicas,

frente a las establecidas por las normas ASTM D6751 y EN 14214.

TABLA 2. Propiedades fisicoquímicas del biodiésel obtenido y comparativa con normas internacionales.

Parámetro Evaluado	Valor Obtenido	Valores Permisibles	
		ASTM D6751	EN 14214
Densidad (g/mL) ... 25°C	Ac. 0.9304±0.0232 Ac. res. 0.9645±0.0297 Ac. BA. 0.9425	Olv.	0.86-0.90
Humedad y materia volátil (% HMV)	Ac. 0.1441±0.0116 Ac. 0.1651±0.0139 Ac. BA. 0.04535	Olv.	≤0.05% ≤500 mg/kg
Índice de saponificación (mg de KOH/g de muestra)	Ac. 183.7275±1.4025 Ac. 188.87±2.1435 Ac. BA. 213.18	Olv.	-
Índice de peróxido (mq O <sub>2</sub> /kg de muestra)	Ac. 16.6667±5.7735 Ac. 26.6667±5.7735 Ac. BA. NR	Olv.	-
Índice de acidez (mg de KOH/g de muestra)	Ac. 0.748±0.3289 Ac. Res. 1.239±0.3066 Ac. BA. 1.683	Olv.	0.5 máx 0.5 máx
Índice de yodo (g de I <sub>2</sub> /100 g de muestra)	Ac. 89.676±1.4653 Ac. Res. 93.606±2.538 Ac. BA. NR	Olv.	≤120
Corrosión en lamina de cobre	Ac. Olv. 1a Ac. Res. 1a Ac. BA. NR	< No. 3	1

En la tabla 2 se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica del biodiésel obtenido, mostrando lo obtenido para los sustratos de interés: Aceite de oliva (Ac. Olv.), aceite residual (Ac. Res) y aceite de bola africana (Ac. BA). NR: No Realizado.

## 4. Discusión de resultados.

### 4.1. Reacción de transesterificación.

Los parámetros por considerar en la evaluación para un medio de reacción de transesterificación vía catálisis enzimática y su rendimiento son: pH, temperatura, agitación, relación aceite/alcohol, tipo de alcohol y tiempos de







reacción. Es necesario conocer que dichos parámetros pueden variar para cada especie y es en su estudio donde se centran parte de las investigaciones realizadas a las enzimas.

La concentración de enzima es un parámetro que se puede variar para mejorar los rendimientos, investigaciones similares reportan que una saturación de enzima en el medio de reacción puede aumentar la viscosidad de este y, por ende, se dificulta el contacto entre enzimas y sustrato [9] sin embargo, se debe determinar la proporción de enzimas adecuada ya que se obtienen mejores rendimientos en la reacción aumentando la concentración de las enzimas [4].

La relación aceite:alcohol brinda los moles necesarios para realizar la reacción, estequiométricamente es necesaria una relación de 1:3, sin embargo, la naturaleza reversible de la reacción es un factor que sugiere cambiar dicha relación, algunas enzimas son inhibidas en esas condiciones, por ejemplo, *P. fluorescens* es una fuente de lipasas que presenta una mayor actividad con una relación 1:4.5 [4]. En este contexto la elección del solvente es importante ya que la actividad catalítica de una gran variedad de enzimas se ven beneficiadas por solventes no polares, ya que éstas al no ser polares y su poca afinidad por el agua; no afecta el contenido de agua esencial que poseen las enzimas, prolongando su actividad. El metanol es un solvente polar y de cadena corta, no inhibe el rendimiento de la enzima, el 71.30±3.35 % de rendimiento obtenido de la reacción de transesterificación vía enzimática es relativamente alto en comparación con otros ensayos, sin embargo, se puede mejorar el rendimiento obtenido con el uso de otro solvente y su relación en el medio de reacción [4].

Las lipasas y su comportamiento en un medio de reacción pueden variar ampliamente entre una especie u otra, por ello es importante realizar pruebas de actividad enzimática y actividad hidrolítica para conocer los periodos de tiempo en los que el extracto de lipasas de *Leonotis nepetifolia* mejora su actividad y por ende rendimientos de reacción, ya que se ha comprobado que algunas enzimas pueden presentar su pico de rendimiento o acercarse al mismo en sus primeras horas en una reacción de transesterificación [10]. Conociendo los periodos en los que una enzima ofrece rendimientos altos, aunque no sean sus máximos, se podría trabajar en periodos más cortos,

priorizando el impacto económico que supone un sistema de reacción que trabaja menos tiempo, aunque su rendimiento sea ligeramente menor.

## 4.2. Propiedades fisicoquímicas.

La norma EN 14214 tiene un valor establecido para la densidad del biodiésel, el cual no se cumple por los ensayos de este trabajo (Tabla 2). Posiblemente asociado a la baja conversión a metil ésteres, el valor obtenido en términos prácticos implica que se requiera de sistemas de inyección más potentes, por lo que pueden desgastar en menor tiempo un motor empeorando su rendimiento y aumentando las emisiones de contaminantes [11,12], la mezcla con diésel permitiría reducir dicho valor llevando a las condiciones óptimas de su uso.

El contenido de humedad y materia volátil en el biodiésel obtenido a partir del aceite de bola africana cumple con los parámetros establecidos por las normas, en comparación con el resto de los sustratos es considerablemente más alto que el establecido en las normas internacionales, siendo un parámetro que es difícil de cumplir. El principal problema del contenido de agua en el biocombustible se atribuye a la posible corrosión que puede causar en los sistemas en los que sea usado. Se sabe que el biodiésel puede absorber mayores cantidades de agua que el diésel tradicional, por lo que su manipulación y almacenamiento deben ser muy cuidadosos [13], se debe considerar que no se usó la metodología propuesta por la ASTM, la metodología usada además de medir la humedad del medio es capaz de medir los compuestos volátiles hasta una temperatura de 130°C por lo que es posible contar con la presencia de impurezas. Algo que puede influir en el contenido de humedad del biodiésel es la proporción de buffer agregado al medio de reacción, siendo una de las principales fuentes de agua en el sistema. Optimizar y controlar el buffer añadido puede ser una de las mejores opciones para reducir la humedad del producto. Lo anterior se puede ver respaldado por trabajos que en su aceite inicial encontraron un contenido de humedad del 0.05% y tras el proceso de producción este contenido aumentó [14]. A su vez otros autores, recomiendan hacer uso de evaporación al vacío, para así extraer de mejor manera el agua del producto y evitar extracciones más largas que puedan dañar el biodiésel.

El índice de saponificación no es incluido en las normas internacionales, sin embargo, realizarlo ayuda a respaldar la calidad del biodiésel obtenido. La importancia en la valoración de este índice radica en encontrar valores que no favorezcan la creación de jabones, siendo 200 mg KOH/g el valor que autores consideran suficiente para no dar paso a la creación de jabones [15] y por lo tanto mantener el





motor libre posibles incrustaciones. En este caso, el índice de saponificación del biodiésel resultante del aceite de oliva y del aceite residual están por debajo del límite mencionado, así como comparten similitud con otros ensayos realizados en otras investigaciones.

Otra propiedad fisicoquímica que no se encuentra en las normas internacionales pero que su medición nos ofrece una idea de la calidad del biodiésel, es el índice de peróxido, este es un indicador de los compuestos generados por rancidez dentro del biocombustible, lo cual puede darse por exponer el producto a condiciones que pueden llevar a la autooxidación de este, como lo son: presencia de oxígeno atmosférico, grado de insaturación de los ácidos grasos, luz, temperatura, ausencia de antioxidantes, presencia de metales como Cobre, Hierro, Zinc, Níquel. Se ha encontrado que el valor de peróxidos está relacionado con otras propiedades de interés del biocombustible, por ejemplo, cuando mayor es el índice de peróxidos, mayor es el porcentaje de acidez, debido a que cuando los enlaces esteres del biodiésel se oxidan y forman peróxidos, estos generan reacciones más complejas que involucran aldehídos los cuales se vuelven a oxidar en ácidos orgánicos [16]. Algunos autores creen que el índice de peróxidos no es un análisis muy adecuado para medir estabilidad oxidativa ya que, al inicio de la degradación oxidativa, este valor se incrementa y medida que avanza el proceso de oxidación, se reduce debido a la formación de compuestos secundarios [17]. Dicho todo esto, el índice obtenido en los ensayos de este trabajo fue alto ( $26.66 \pm 5.77$  y  $16.66 \pm 5.77$ ) en comparación a otras investigaciones [13], por lo que se considera que tiene una estabilidad ante la oxidación baja.

El índice de acidez, del cual ya se mencionó una posible fuente de su aumento: la formación de ácidos orgánicos por la oxidación del biodiésel [16]. Un valor alto de este índice puede implicar la presencia de AGL por una transesterificación inadecuada o hidrólisis del aceite, es muy importante este parámetro ya que no cumplir con éste podría implicar la formación de productos saponificables, los cuales podrían crear incrustaciones que pueden reducir el tiempo de vida de un motor [18]. Los valores obtenidos fueron mayores a los marcados en las normas internacionales, siendo el más cercano a los parámetros establecidos el correspondiente al aceite de oliva ( $0.748 \pm 0.3289$ ), esto, si se relaciona con los valores de peróxido obtenidos por cada biodiésel, coincide en que el biodiésel obtenido de aceite de oliva obtuvo un menor índice de peróxido en ( $16.6667 \pm 5.7735$ ) en comparación con el otro sustrato, por lo tanto, su índice de acidez debería ser menor.

El valor del índice de yodo esta conforme a los parámetros establecidos por la normativa europea (Tabla 2),

siendo menor el del aceite de oliva ( $89.676 \pm 1.4653$ ) y un poco mayor el que compete al aceite residual ( $93.606 \pm 2.538$ ). Este indicador, al igual que otros, está relacionado con otras propiedades del biocombustible, como lo son punto de fusión, número de cetano y su estabilidad de oxidación, lo que implica un mejor comportamiento en climas fríos, una mejor estabilidad oxidativa y al tener posiblemente un mejor número de cetano, su comportamiento en la combustión podría ser mejor [19].

El índice de corrosión del biodiésel en lamina de cobre puede ser un indicativo de valores altos en parámetros como los son %HVM, índice de peróxido, índice de acidez e índice de yodo, esto debido a que altos valores en algunas de esas propiedades implicaría la presencia de corrosión, la cual no se obtuvo en los ensayos realizados, siendo el resultado para los biocombustibles: 1a (Tabla 2). Esto puede contradecir un poco resultados como %HVM, índice de acidez y peróxido, los cuales estuvieron por encima de los parámetros establecidos o ideales para una buena calidad del biodiésel. Esta contradicción en los resultados es algo que se puede observar en diferentes trabajos realizados con biodiésel y/o enzimas. En dichos ensayos se esperaba un índice de yodo e índice de corrosión en lamina de cobre acorde a los resultados obtenidos en los índices de peróxido y acidez, sin embargo, contrario a lo esperado se obtuvieron resultados incluso menores que autores que tuvieron mejores resultados en los otros índices.

## 5. Conclusiones.

Los rendimientos en la producción de biodiésel obtenidos fueron de 71.3075 (Aceite de oliva), 69.5595 (Aceite residual) y 68.3362 (Aceite de bola africana) % p/p.

El biodiésel obtenido de aceite de oliva cumplió con propiedades fisicoquímicas como lo fueron: Índice de saponificación, índice de yodo e índice de corrosión en lamina de cobre. A su vez obtuvo un valor de densidad e índice de acidez muy cercano al que indican las normas internacionales con las que se comparó.

El biodiésel obtenido de aceite residual cumplió con propiedades fisicoquímicas como lo fueron: índice de saponificación, índice de yodo e índice de corrosión en lamina de cobre. A su vez obtuvo un valor de densidad cercano al indicado en la normativa internacional.

El biodiésel obtenido de aceite de oliva cumplió con propiedades fisicoquímicas como lo fue %HVM. En el caso de este producto se debe mencionar que no fue posible realizar algunas pruebas fisicoquímicas y triplicados de las pruebas expuestas debido a la dificultad que representaba su recolección.





Las lipasas de *Leonotis Nepetifolia* tienen un potencial uso como biocatalizadores en la reacción de biodiésel, ya que a pesar de que el biocombustible obtenido no cumple con algunos parámetros como densidad (con lo cual se puede deducir que la conversión a metil ésteres), su rendimiento es prometedor, los valores obtenidos por algunas pruebas fueron cercanos a los establecidos por las normativas internacionales y el medio de reacción tiene un amplio campo de mejora. La actividad de este biocatalizador se podría entender de mejor manera con más estudios asociados a datos de conversión en la reacción de transesterificación, selectividad y datos cinéticos.

## REFERENCIAS

- [1]. Salinas, E. & Gasca, V. (2009). Los Biocombustibles. El cotidiano, 127, 75-82.
- [2]. Castellanos, F; Gonzáles, R; Perea, A; Martínez, F. 2004. Síntesis de ésteres alquílicos mediante alcoholisis del aceite de palmiste utilizando como catalizador lipasa de *Mucor miehei*. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química.
- [3]. Lam, M.K., Lee, K.T., Mohamed, A.R., (2010). Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A Review. *Biotechnology Advances*, 28, 500-518.
- [4]. Rojas, A., Girón, E., Castañeda, H. (2010). Variables de operación en el proceso de transesterificación de aceites vegetales: una revisión – catálisis enzimática. *Ingeniería e Investigación*, 30(1), 17-21.
- [5]. González, J., Rodríguez, J., Monte, A. (2010). Las lipasas: enzimas con potencial para el desarrollo de biocatalizadores inmovilizados por adsorción interfacial. *Revista Colombiana de Biotecnología*, 12(1), 124-140.
- [6]. Christopher, L., Kumar, H., Zambare, V. (2014). Enzymatic biodiesel: Challenges and opportunities. *Applied energy*, 497-520.
- [7]. Avelar, M. H. M., Cassimiro, D. M. J., Santos, K. C., Domingues, R. C. C., De Castro, H. F., & Mendes, A. A. (2013). Hydrolysis of vegetable oils catalyzed by lipase extract powder from dormant castor bean seeds. *Industrial Crops and Products*, 44, 452-458. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.10.011>
- [8]. Garcia, M. (2005). Hidrólisis enzimática de triglicéridos en emulsiones O/W. Aplicación a formulaciones detergentes (Tesis doctoral). Universidad de Granada. Granada.
- [9]. Shweta, S., Gupta, M. (2004). Biodiesel Preparation by Lipase-catalyzed transesterification of Jatropha oil. *energy & fuel of Jatropha oil*, Vol. 18, 154-159.
- [10]. Marcano, J. (2013). Evaluación del comportamiento de una enzima lipasa en la obtención de biocombustible a partir de aceites vegetales usados, empleando como reactivo alcohol metílico (Tesis de maestría). Universidad de Carabobo. Valencia.
- [11]. Arias, D., Teuta, C., Parra, J. (2011). Caracterización de las propiedades del biodiesel de girasol bajo la Norma NTC de 100/04 y medición de poder calorífico. *AVANCES Investigación en Ingeniería Vol. 8 (2)*, 73-80.
- [12]. Llanes, E., Rocha, J., Salazar, P., Medrano, J. (2017). Producción e impacto del biodiésel. *INNOVA Research Journal*, 2(7), 59-76.
- [13]. Sánchez, I., Huertas, K. (2012). Obtención y caracterización de biodiésel a partir de semillas de *Ricinus communis* (higuerilla) modificadas genéticamente y cultivadas en el eje cafetalero (tesis de pregrado).
- [14]. Espinal, Á. (2012). Composición de la semilla y evaluación de la calidad de aceite y torta desgrasada de tres variedades de piñón (*Jatropha curcas*). Proyecto especial de graduación del programa de Ingeniería en Agroindustria Alimentaria. Escuela Agrícola Panamericana El Zamorano, Honduras. 32 p.
- [15]. Yaakob, Z., Narayanan, B., Padiaparambil, S., Unini, K., Akbar, M. (2014). "A review on the oxidation stability of biodiesel". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 35, 136.
- [16]. Bouaid, A., M. Martinez y J. Aracil. (2009). Production of biodiesel from bioethanol and Brassica carinata oil: Oxidation stability study. Elsevier. *Bioresource Technology* 100 (2009): 2234-2239.
- [17]. Dantas M., Albuquerque, A., Barros, A., Souza, A. (2011). Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel. Elsevier. *Fuel* 90, 773-778.
- [18]. Díaz, A. R., Ávila, V., Aguilera, M. (2015). Caracterización de biodiésel obtenido a partir del aceite de semillas de higuerilla silvestre (*Ricinus Communis* L.) en el municipio de Tlaltenango, Zacatecas. Instituto Politécnico Nacional.
- [19]. Gonzáles, A. (2018). Caracterización fisicoquímica de biodiésel de aceite de higuerilla producido a partir de catálisis enzimática con lipasas de





---

*Ricinus Communis L.* Instituto Politécnico  
Nacional. México.





## Análisis termodinámico de una central de energía geotérmica: dos cámaras flash vs. híbrido

WENCESLAO CUAUHTÉMOC BONILLA BLANCAS<sup>1</sup>, MARTÍN SALAZAR PEREYRA<sup>1</sup>,  
AND TANIA MARIEL GALICIA DURÁN<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, División de Ingeniería Mecatrónica e Industrial, Ecatepec, Estado de México, 55210, México

Autor de Correspondencia: Wenceslao Cuauhtémoc Bonilla Blancas (e-mail: webonilla@tese.edu.mx).

**RESUMEN** El presente trabajo muestra el análisis termodinámico de las centrales geotérmicas de vapor saturado húmedo: (I) con dos cámaras flash de separación de vapor seco; (II) híbrida con un ciclo de cámara flash y un ciclo binario secundario. El objetivo que se plantea es determinar cuál es la configuración que genera más potencia, las condiciones de operación para realizar el comparativo son: la temperatura del vapor de 200°C y la presión de la primera cámara flash de 2 bar. Así mismo, se hace un análisis paramétrico, en función de la temperatura inicial de 150-200 °C y de la presión de la primera cámara flash de 0.2 a 8 bar. Además, en el ciclo híbrido se analiza el efecto que tiene la selección del fluido secundario, evaluando el propano, amoníaco y R134a en los ciclos híbridos. La configuración que genera mayor potencia resultante es el ciclo híbrido que utiliza como fluido secundario al propano, con 7,496 kW, a las condiciones de operación base. Sin embargo, al realizar la optimización del sistema por medio del análisis paramétrico, se obtiene la potencia máxima de 9,352 kW, al variar las condiciones de presión y temperatura de operación de 5.68 bar de y 200°C, también para estas condiciones se obtiene la mejor eficiencia térmica. En la configuración híbrida, el  $\Delta T$  de Punto de pliegue caliente no impacta en los resultados, sin embargo, lo que afecta a la potencia total, es el  $\Delta T$  del Punto de cambio de fase y la corriente de alta temperatura, entre menor sea esta diferencia de temperaturas, mayor será la potencia total generada, los mejores valores para el  $\Delta T$  Punto de pliegue caliente es de 25°C y para  $\Delta T$  Punto de cambio de fase de 5°C.

**PALABRAS CLAVE:** Análisis Termodinámico, Geotermia, ciclos híbridos, puntos de pliegue.

### 1. INTRODUCCIÓN

Las centrales geotérmicas aprovechan el vapor de agua del recurso geotérmico para la generación de energía eléctrica en diversas localidades en México. Existen tres tipos de fluidos que se obtienen dependiendo del tipo de recurso:

- Vapor seco: Se encuentra en fase vapor con un contenido mínimo de líquido comprimido, por lo tanto, es más fácil de aprovechar, pero es más difícil de obtener.
- Vapor húmedo: Una gran cantidad del fluido en el recurso se encuentra en fase líquida, pero a la salida del pozo de producción se convierte en una mezcla de líquido y vapor, por lo tanto, es necesario separar el líquido para aprovechar el vapor seco y el mayor nivel de entalpía.
- Líquido: El fluido en fase líquida con entalpía moderada se aprovecha mediante un intercambiador de calor para convertir en vapor un segundo fluido que entra al sistema turbina-generator de energía eléctrica.

A partir del tipo de fluido que se obtiene del recurso geotérmico se establecen diversas instalaciones para generar electricidad:

- Plantas de vapor seco: Estas usan de manera directa el vapor que se obtiene del pozo en la turbina para generar energía.







- Plantas flash: Utiliza el vapor seco de la separación de la mezcla vapor y líquido que sale del pozo que está inicialmente en estado líquido a presión baja, implementando una o más cámaras flash.
- Plantas de ciclo binario: Se emplea el líquido a temperatura media para que por medio de un intercambiador de calor el segundo fluido pase a fase vapor para generar energía por medio de una turbina.
- Plantas combinadas o híbridas: Se aprovecha el arreglo de las plantas flash y de ciclo binario, para que el líquido a presión baja y temperatura media se aproveche para producir energía por medio de un fluido secundario, un intercambiador de calor, turbina, condensador y bomba [7].

No es muy frecuente encontrar pozos de vapor seco en México, los que más predominan son los pozos con fluido en fase líquida, en el cual al salir el fluido del reservorio sucede una expansión súbita, convirtiéndose en una mezcla vapor-líquido. La calidad o la cantidad de vapor seco que se pueda obtener de la mezcla será esencial, porque esta fracción del flujo será la que se expanda en la turbina para generar la energía eléctrica.

La separación de las fases del vapor saturado húmedo se realiza en una cámara flash, debido a la diferencia de densidades entre la fracción del líquido y del vapor, para que posteriormente se re-inyecte la parte líquida al pozo. La capacidad de generar energía se incrementa, al adicionarse a la configuración un doble flash, sin embargo, es necesario considerar que el costo de instalación se eleva.

Las plantas de doble flash consisten en la instalación de dos cámaras de flash y una turbina de dos etapas, que mejoran el aprovechamiento del potencial geotérmico del pozo, entre un 15-25% adicional, al compararla con una central de una cámara flash. Una tercera cámara solo aumenta la eficiencia térmica en menos del 5%, por lo tanto, no se recomienda [2].

Para determinar la configuración de una central geotermoeléctrica con cámaras separadoras, se debe evaluar si se instala una o dos cámaras flash, y por consiguiente es necesario conocer la temperatura del vapor a la salida del reservorio geotérmico [1].

En México, el 88% de las plantas geotérmicas operan con cámaras flash, debido a que los pozos con vapor húmedo son los que más existen. [2]

El ciclo binario usa un fluido geotérmico a temperaturas relativamente bajas, acoplado con un ciclo Rankine simple con un fluido secundario de trabajo, estos pueden ser, el propano, amoníaco, R134a, entre otros. Estas sustancias de trabajo secundario tienen la característica de tener el punto crítico bajo, es decir, inferior a las condiciones del recurso geotérmico. El vapor del ciclo binario se expande en la turbina y después se condensa en el condensador (torre de enfriado en seco) para ser bombeada de nuevo al intercambiador de calor para cerrar el ciclo.

En México existen tres tipos de planta geotérmicas de generación de energía: vapor seco, flash e híbrida, debido a que la mayoría de los reservorios geotérmicos tienen fluidos con temperaturas menores a 200°C, lo cual es una condición natural inicial y limitante en la operación de las centrales geotérmicas de generación de energía [2].

Respecto a la experiencia global en la optimización de la configuración de las plantas geotérmicas, uno de los trabajos afines es la simulación de una planta híbrida de ciclo flash-binario, con condiciones base de la central geotérmica de Sabalan, en la región de Meshkinshahr, Irán, con una presión del fluido geotérmico de 12 bar y en la cámara flash de 5 bar. Considerando incluir diferentes mezclas de fluidos zeotrópicos como fluido de trabajo secundario en un Ciclo de Rankine Orgánico (CRO). Obteniendo una eficiencia energética mayor en las mezclas de fluido secundario pentano (0.31)/butano (0.69) y pentano (0.41)/butano (0.59) con 18.96% y 18.91%, respectivamente. También, el potencial de energía superior es el de la mezcla de pentano (0.31)/butano (0.69) con 125.712 kW. Además, el incremento del  $\Delta T$  Punto de pliegue caliente da como resultado una tasa de potencia de energía menor en el ciclo secundario [3].

En una planta geotérmica de la misma región de Irán, otro trabajo de optimización en la configuración, igualmente de un ciclo flash-binario, empleando diversas mezclas de fluidos zeotrópicos como fluido secundario, con la diferencia de disponer de doble CRO, de alta y baja presión. La presión del fluido geotérmico es de 12 bar y de la cámara flash de 5.5 bar. En la simulación se usó el software MATLAB, obteniendo las máximas eficiencias energéticas en las mezclas de pentano (0.539)/cis-2-buteno (0.461) y pentano (0.527)/trans-2-buteno (0.473) de 18.43% y 18.41%, respectivamente. Así mismo, la potencia para estas mezclas son 5983.19kW y 6011.17kW, respectivamente [4].



En una revisión realizada sobre el desarrollo de la energía geotérmica, en la cual se estudiaron cinco configuraciones de centrales eléctricas: flash único, flash doble, vapor seco, binario y avanzado. También, se concluyó que aproximadamente el 32% del total de los recursos geotérmicos tienen una temperatura superior a 130 °C. Evidenciando que, en la explotación de reservorios geotérmicos de baja temperatura, el ciclo binario podría desempeñar un papel valioso. Identificando oportunidades de investigación en configuraciones híbridas, principalmente con fines de poligeneración de energía. Se han estudiado una variedad de enfoques para la selección de fluidos de trabajo en ciclos binarios CRO, indicando las variables que se debe tomar en cuenta: desempeño termodinámico, curva isentrópica de vapor saturado, alta densidad de vapor, baja viscosidad, alta conductividad, presión de evaporación, presión de condensación manométrica, estabilidad a alta temperatura, punto de fusión, bajo potencial de agotamiento del ozono, bajo potencial de calentamiento por efecto invernadero, disponibilidad y bajo costo. En esta misma investigación, se manifiesta que en 2014 el total de la capacidad instalada en el mundo de plantas de energía geotérmica es de 12,729 MW, implicando plantas binarias (14%), contrapresión (1%), una cámara flash (41%), doble cámara flash (19%), triple cámara flash (2%) y planta de vapor seco (23%) [5].

En reservorios geotérmicos de baja temperatura, el estudio realizado en Voivodato de Małopolskie al sur de Polonia, con una temperatura en los pozos que no supera los 86 °C, indica que la configuración de la planta de ciclo binario CRO, genera un potencial de energía máxima de 823 kW, con una eficiencia del 7.91%, con el fluido de trabajo R134a [6].

En este trabajo se realiza un análisis termodinámico para determinar cuál es la mejor configuración de las centrales geotérmicas para generar la mayor potencia, adicionalmente, obtener las condiciones de operación para obtener la máxima generación de potencia en las turbinas. Se analizan las configuraciones de cámaras flash e híbridas.

## 2. METODOLOGÍA

La metodología empleada para realizar el análisis termodinámico de cada arreglo propuesto se describe a continuación.

### 2.1. Dos Cámaras Flash

La configuración de la planta con dos cámaras flash considerada en este estudio, se muestra en la figura 1.

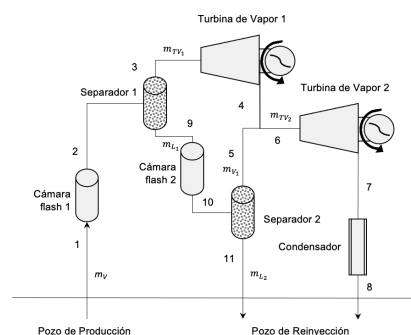


FIGURA 1. Configuración de la Planta de dos cámaras flash.

El análisis termodinámico que se realiza al sistema de generación de energía geotérmica con dos cámaras flash, se hace con base a los principios termodinámicos fundamentales: el principio de conservación de energía (primera ley de la termodinámica) y el principio de conservación de masa. Las condiciones de operación base de la central geotérmica se muestran en la tabla 1.

TABLA 1. Condiciones iniciales de planta de dos cámaras flash.

Variable	Valor
Temperatura Ambiente de Referencia   $T_0$ (°C)	25.000
Temperatura inicial a la salida del reservorio   $T_1$ (°C)	200.000
Presión cámara flash 1   $P_{ef1}$ (bar)	2.000
Presión cámara flash 2   $P_{ef2}$ (bar)	0.469
Flujo másico   $\dot{m}$ (kg/s)	100.000
Eficiencia isentrópica   $\eta_{IST}$	0.830

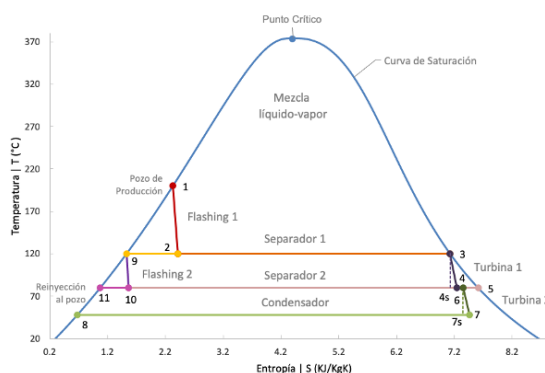


FIGURA 2. Diagrama T-S, dos cámaras flash.

El fluido geotérmico en una planta de doble flash se explica con mayor detalle a través de un diagrama de estados termodinámicos de cada etapa. En este gráfico la temperatura del fluido se traza en función de su entropía, usando de



referencia la curva de saturación del agua, como se presenta en la figura 2.

El proceso comienza en el estado 1, el fluido en estado de líquido comprimido a la salida del reservorio tiene una temperatura de 200°C, localizándose en la curva de saturación, donde  $x_1 = 0$ . En la primera etapa, el proceso en la cámara flash es isentálpico, debido a que ocurre de forma natural por diferencia de densidades, es cuasi adiabática y sin la necesidad de que se suministre trabajo alguno. Por lo tanto, se puede establecer que  $h_1$  es igual a  $h_2$ , donde  $h$  es la entalpía.

En el estado 2, el fluido es una mezcla vapor-líquido que entra en el separador 1, un proceso isobárico de separación que lleva la fracción vapor a la primera turbina en el estado 3 y la fracción líquida a la segunda cámara flash en el estado 9. Los estados 2, 3 y 9 están a la presión de 2 bar.

La fracción de vapor o calidad de la mezcla en el estado 2, definida como  $x_2$ , se obtiene utilizando la siguiente ecuación,

$$x_2 = \frac{h_2 - h_9}{h_3 - h_9} \quad (1)$$

El flujo másico de vapor se calcula como la fracción de vapor de la mezcla por la cantidad de flujo másico total del fluido. Para el proceso de expansión en la turbina de alta temperatura, se considera como primer paso calcular el proceso isentrópico o reversible, estados 3 al 4s, que se tomaran como base para obtener los estados reales de expansión.

Por otra parte, se puede establecer la presión ( $P$ ) y temperatura ( $T$ ) del estado 4s, al encontrarse en la misma isoterma que la segunda cámara flash, considerando la siguiente ecuación (2).

$$P_{\text{cámara flash } 2} = \sqrt{(P_{\text{cámara flash } 1})(P_{\text{condensador}})} \quad (2)$$

La presión del condensador se encuentra en función de la temperatura de saturación definida por la temperatura ambiente más 15°C.

La calidad del fluido en el estado ideal 4s, después de la primera expansión en la turbina, se determina con la ecuación (3), donde  $s_{LS}$  es la entropía del líquido saturado y  $s_{VS}$  es la entropía del vapor saturado a la presión del estado 4s ( $P_{4s}$ ).

$$x_{4s} = \frac{(s_{4s} - s_{LS} \text{ a } P_{4s})}{(s_{VS} \text{ a } P_{4s} - s_{LS} \text{ a } P_{4s})} \quad (3)$$

El estado real 4, se obtiene con base a la definición de la eficiencia isentrópica de la turbina ( $\eta_{IST}$ ), que es la relación entre el trabajo real y el trabajo ideal, como se muestra en la ecuación (4).

$$\eta_{IST} = \frac{h_3 - h_4}{h_3 - h_{4s}} \quad (4)$$

El trabajo producido por unidad másica de la primera turbina ( $\dot{w}_{TV1}$ ) se calcula con la ecuación:

$$\dot{w}_{TV1} = \dot{m}_v * x_2 (h_3 - h_4) \quad (5)$$

El fluido másico líquido  $\dot{m}_{l1}$  del estado 9 que entra a la segunda cámara flash, recorre el mismo proceso que se describe en la primera cámara flash. Por consiguiente, el proceso de estrangulación, del estado 9 al 10.

En el separador 2, la fracción vapor se dirige a la entrada de la segunda turbina, correspondiente al estado 5, que converge con el fluido del estado 4 con una calidad de vapor de  $x_4$  para formar el fluido del estado 6 que entra a la segunda turbina. Por lo tanto, la entalpía del estado 6 se calcula con la ecuación (6).

$$h_6 = \frac{\dot{m}_4 h_4 + \dot{m}_5 h_5}{(\dot{m}_4 + \dot{m}_5)} \quad (6)$$

La fracción de vapor o calidad al salir del segundo flash en el estado 10, se determina con la ecuación (1) aplicando los valores análogos.

El flujo másico de vapor  $\dot{m}_{v1}$  en el estado 5 se calcula como la fracción de vapor de la mezcla ( $x_{10}$ ) por la cantidad de flujo másico  $\dot{m}_{l1}$ . Así mismo, el flujo másico líquido  $\dot{m}_{l2}$  que corresponde al estado 11 se reinyecta al pozo.

Para la segunda turbina, de forma análoga se realiza el cálculo de las propiedades del estado ideal y real de la expansión, por consiguiente, las propiedades de los estados 7s y 7 se obtienen utilizando las ecuaciones (3) y (4).

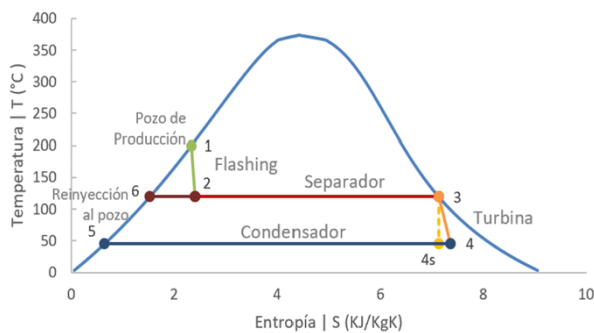
La eficiencia isotrópica húmeda de cada una de las dos turbinas se obtiene de acuerdo a la regla de Baumann, ecuaciones (7) y (8).

$$\eta_{Tw1} = \frac{x_3 - x_4}{2} \quad (7)$$

$$\eta_{Tw2} = \frac{x_6 - x_7}{2} \quad (8)$$



67

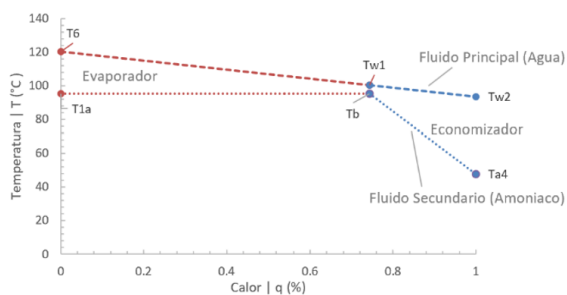


**FIGURA 4.** Diagrama T-S del ciclo principal de la planta híbrida.

En la figura 4 se muestran los estados termodinámicos de cada etapa del ciclo principal de la planta híbrida. La fracción líquida del flujo másico geotérmico del separador (estado 6) se dirige al intercambiador de calor para ceder calor al ciclo secundario y por último se inyecta al pozo.

La fracción de vapor del flujo másico geotérmico que ingresa a la turbina (estado 3) en el ciclo principal se estima empleando la ecuación (1). En la turbina la expansión es ideal, adiabática, reversible e isentrópica. Por lo tanto, los estados de cada etapa se deducen con las ecuaciones (2), (3), (4), (5), (7), y la eficiencia con la ecuación (11) para la eficiencia térmica

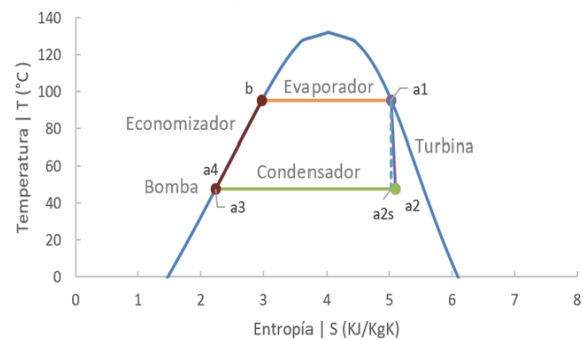
La figura 5 representa el perfil de temperatura en relación con el porcentaje de calor en el intercambiador de calor adiabático. El flujo másico geotérmico líquido ingresa en el evaporador del intercambiador ( $T_6$ ) con las propiedades del estado 6 del ciclo principal.



**FIGURA 5.** Perfil de temperatura en el intercambiador de calor.

El ciclo secundario es un ciclo Rankine simple (figura 6). El flujo másico secundario se introduce al economizador del intercambiador de calor (estado a4) en fase de líquido comprimido, el calor que absorbe incrementa la temperatura hasta llegar al estado b, en el cual inicia el cambio de fase a

vapor saturado, que se completa al final del evaporador (estado a1), ingresando vapor saturado del fluido secundario a la segunda turbina para generar energía eléctrica. Después de la turbina, el flujo másico secundario es una mezcla de vapor-líquido (estado a2) que se condensa (a4) para su recirculación en el ciclo secundario.



**FIGURA 6.** Diagrama T-S del ciclo secundario de la planta híbrida.

El flujo másico geotérmico líquido que ingresa al intercambiador de calor posee las propiedades del estado 6 del ciclo principal. La diferencia máxima de temperaturas entre flujo másico geotérmico ( $T_6$ ) y el flujo másico secundario ( $T_{a1}$ ), sucede en el evaporador y se denomina Punto de pliegue o Punto de pliegue caliente ( $\Delta T$  de Punto de pliegue). Así mismo, la diferencia de temperatura mínima entre la corriente fría del flujo másico secundario ( $T_b$ ) y la corriente caliente del flujo másico geotérmico ( $T_{w1}$ ) se le conoce como Punto de cambio de fase ( $\Delta T$  de Punto de cambio de fase).

El Punto de pliegue y Punto de cambio de fase se pueden describir a través de las ecuaciones (12) y (13), respectivamente.

$$\Delta T_{\text{Punto de pliegue}} = T_6 - T_{a1} \quad (12)$$

$$\Delta T_{\text{Punto de cambio de fase}} = T_{w1} - T_b \quad (13)$$

El valor de  $\Delta T_{\text{Punto de pliegue}}$  comprende un intervalo de 15 a 25°C y el de  $\Delta T_{\text{Punto de cambio de fase}}$  de 5 a 15°C. Esta variable se define como condición de operación base de la planta híbrida.

El balance de energía en el intercambiador de calor adiabático se expresa en general en la ecuación (12), evaporador en la ecuación (13) y economizador en la ecuación (14).







$$\dot{m}_{L1}(h_6 - h_{w2}) = \dot{m}_{Cs}(h_{a1} - h_{a4}) \quad (14)$$

$$\dot{m}_{L1}(h_6 - h_{w1}) = \dot{m}_{Cs}(h_{a1} - h_b) \quad (15)$$

$$\dot{m}_{L1}(h_{w1} - h_{w2}) = \dot{m}_{Cs}(h_b - h_{a4}) \quad (16)$$

Donde  $\dot{m}_{L1}$  es el flujo másico líquido del ciclo principal y  $\dot{m}_{Cs}$  es flujo másico del ciclo secundario. El flujo másico del fluido secundario se define con las ecuaciones (12), (13) y (15).

La eficiencia isentrópica de la turbina  $\eta_{IST}$  es la relación entre el trabajo real y el trabajo ideal, como se muestra en la ecuación (17), despejando se define la entalpía del estado  $a2$ .

$$\eta_{IST} = \frac{h_{a1} - h_{a2}}{h_{a1} - h_{a2s}} \quad (17)$$

El balance en la bomba adiabática, donde solo se genera trabajo de flujo, se describe en la ecuación (18).

$$(P_{a4}v_{a4}) - (P_{a3}v_{a3}) = (h_{a4} - h_{a3}) \quad (18)$$

Empleando la relación de fluido incomprensible, donde  $v_{a4} \approx P_{a3}$ , la expresión anterior se reduce a la ecuación (19), con la cual se calcula la entalpía del estado  $a4$ .

$$\frac{v_{a3}(P_{a4} - P_{a3})}{\eta_{Bcs}} = (h_{a4} - h_{a3}) \quad (19)$$

En la planta híbrida, la potencia del ciclo secundario considerar la potencia de la turbina y de la bomba, como se describe en la ecuación (20).

$$\dot{W}_{cs} = \dot{m}_{cs}(h_{a1} - h_{a2} - (h_{a4} - h_{a3})) \quad (20)$$

la eficiencia térmica del ciclo secundario binario se calcula a través de la siguiente ecuación (21).

$$\eta_{thTVcs} = \frac{W_{cs}}{h_{a1} - h_{a2}} \quad (21)$$

La eficiencia térmica total del ciclo híbrido ( $\eta_{thCH}$ ) es la eficiencia de la turbina del ciclo principal, ( $\eta_{thTVc1}$ ), más la eficiencia de la turbina del ciclo secundario ( $\eta_{thTVc2}$ ), menos el producto de las dos eficiencias, la ecuación (22).

$$\eta_{thCH} = \eta_{thTVc1} + \eta_{thTVcs} - (\eta_{thTVc1} \eta_{thTVcs}) \quad (22)$$

La eficiencia térmica máxima (Max  $\eta_{thCH}$ ) y la potencia máxima (Max  $\dot{W}_{cs}$ ) de la planta híbrida, en función de la presión de la primera cámara flash ( $P_2$ ), se estimaron usando Solver en Excel.

### 3. RESULTADOS

Los resultados obtenidos aplicando la metodología propuesta se presentan a continuación.

#### 3.1. Dos Cámaras Flash

El comportamiento termodinámico del flujo másico geotérmico en la configuración de dos cámaras flash, a temperatura inicial de 200°C ( $T_1$ ) y presión de 2 bar en la primera cámara flash ( $P_2$ ), se muestran en la tabla 3.

**TABLA 3. Estados Termodinámicos de planta de dos cámaras flash.**

Estado	T (°C)	P (bar)	h (kJ/kg)	s (kJ/kgK)	v (m <sup>3</sup> /kg)	x
1	200.00	15.5467	852.3931	2.3308	0.0012	0.0000
2	120.21	2.0000	852.3931	2.4140	0.1408	0.1579
3	120.21	2.0000	2706.2413	7.1269	0.8857	1.0000
4s	79.73	0.4690	2470.4149	7.1269	3.1835	0.9254
4	79.73	0.4690	2510.5054	7.2405	3.2432	0.9428
5	79.73	0.4690	2642.5674	7.6147	3.4400	1.0000
6	79.73	0.4690	2547.8695	7.3463	3.2989	0.9590
7s	47.68	0.1100	2340.4562	7.3463	12.0263	0.8966
7	47.68	0.1100	2375.7165	7.4562	12.2244	0.9114
8	47.68	0.1100	199.6564	0.6737	0.0010	0.0000
9	120.21	2.0000	504.6838	1.5301	0.0011	0.0000
10	79.73	0.4690	504.6838	1.5564	0.2555	0.0740
11	79.73	0.4690	333.8275	1.0722	0.0010	0.0000
0	25.00	0.0317	104.8384	0.3673	0.0010	0.0000

Los flujos másicos cumplen con el principio de la conservación de la masa, tabla 4.

**TABLA 4. Flujos másicos de planta de dos cámaras flash.**

Variable	Valor
$\dot{m}_9$ (Kg/s)	84.2062
$\dot{m}_3$ (Kg/s)	15.7938
$\dot{m}_{11}$ (Kg/s)	77.9746
$\dot{m}_5$ (Kg/s)	6.2316
$\dot{m}_6$ (Kg/s)	22.0254

El trabajo y la potencia en las turbinas, la eficiencia húmeda y la eficiencia térmica en la planta de dos cámaras flash, se muestra en la tabla 5.

**TABLA 5. Potencia y eficiencia de la planta de dos cámaras flash.**

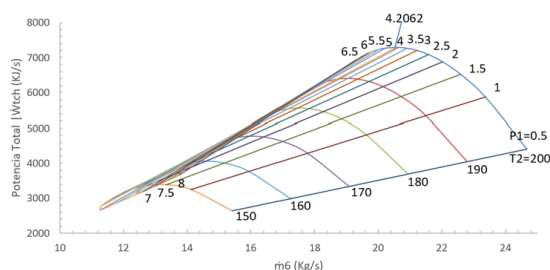
Variable	Valor
----------	-------





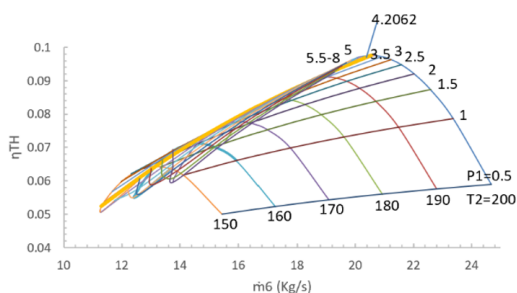
Trabajo Turbina 1 (KJ/Kg)	30.9141
Potencia Turbina 1 (KJ/s)	3091.4117
Trabajo Turbina 2 (KJ/Kg)	37.9174
Potencia Turbina 2 (KJ/s)	3791.7377
Trabajo total (KJ/Kg)	68.8315
Potencia Total (KJ/s)	6883.1493
$\eta_{w1}$	0.8063
$\eta_{w2}$	0.7762
$\eta$ térmica total	0.0921

En la figura 7, se presenta la relación de la potencia total ( $\dot{W}_{Tch}$ ) con la cantidad de flujo másico geotérmico que ingresa a la segunda turbina ( $\dot{m}_6$ ), en un intervalo de temperatura inicial de 150 a 200°C y de presión de la primera cámara flash de 0.5 a 8 bar. La potencia máxima es de 7,296.7463 KJ/s a una presión de 4.2062 bar y temperatura de 200°C.



**FIGURA 7.** Potencia Total ( $\dot{W}_{Tch}$ ) en relación con el flujo másico de la segunda turbina ( $\dot{m}_6$ ).

La eficiencia térmica total ( $\eta_{TH}$ ) respecto a la relación del flujo másico de la segunda turbina ( $\dot{m}_6$ ), en un intervalo de temperatura inicial de 150 a 200°C y de presión de la primera cámara flash de 0.5 a 8 bar, se presenta en la figura 8.



**FIGURA 8.** Eficiencia Térmica Total ( $\eta_{TH}$ ) en relación con el flujo másico de la segunda turbina ( $\dot{m}_6$ ).

La máxima eficiencia térmica se registra a una temperatura inicial de 200°C y presión de la primera cámara flash de 4.2062, coincidiendo con las condiciones de la potencia total máxima de la planta de dos cámaras flash.

## 3.2. Híbrido: una cámara flash más binario

En la planta híbrida las propiedades termodinámicas de los estados del ciclo primario (tabla 6); el ciclo secundario de fluidos secundarios amoníaco (tabla 7), R134a (tabla 8) y propano (tabla 9); y por último del intercambiador de calor con los fluidos secundarios amoníaco (tabla 10), R134a (tabla 11) y propano (tabla 12) se presentan a continuación.

**TABLA 6.** Ciclo primario (cámara flash) de la planta híbrida

Estado	T(°C)	P(bar)	h(kJ/Kg)	s(kJ/kg°C)	v(m³/kg)	x
0	25.00	1.013	104.8292	0.3672	0.0010	0.0000
1	200.00	15.549	852.2713	2.3305	0.0012	0.0000
2	120.21	2.000	852.2713	2.4138	0.1407	0.1579
3	120.21	2.000	2706.2307	7.1269	0.8857	1.0000
4s	47.68	0.110	2270.0443	7.1269	11.6306	0.8672
4	47.68	0.110	2344.1960	7.3580	12.0471	0.8982
5	47.68	0.110	199.6531	0.6737	0.0010	0.0000
6	120.21	2.000	504.7042	1.5302	0.0011	0.0000

**TABLA 7.** Ciclo secundario binario de amoníaco de la planta híbrida

Estado	T(°C)	P(bar)	h(kJ/Kg)	s(kJ/kg°C)	v(m³/kg)	x
a1	95.2101	56.8826	1591.6869	5.0302	0.0202	1.0000
a2s	47.6831	19.1445	1468.8718	5.0302	0.0572	0.8443
a2	47.6831	19.1445	1489.7503	5.0952	0.0585	0.8640
a3	47.6831	19.1445	572.0825	2.2350	0.0018	0.0000
a4	47.6831	56.8826	579.4805	2.2350	0.0018	0.0000
b	95.2101	56.8826	833.6518	2.9723	0.0021	0.7436

**TABLA 8.** Ciclo secundario binario de R134a de la planta híbrida

Estado	T(°C)	P(MPa)	P(bar)	h(kJ/Kg)	s(kJ/kg°C)	v(m³/kg)	x
a1	95.2101	3.6065	36.0651	420.3789	1.6483	0.0037	1.0000
a2s	47.6831	1.2428	12.4282	403.3573	1.6483	0.0142	0.8757
a2	47.6831	1.2428	12.4282	406.2509	1.6573	0.0145	0.8944
a3	47.6831	1.2428	12.4282	268.0450	1.2266	0.0009	0.0000
a4	47.6831	3.6065	36.0651	270.4047	1.2266	0.0009	0.0000
b	95.2101	3.6065	36.0651	355.8257	1.4731	0.0013	0.4220

**TABLA 9.** Ciclo secundario binario de propano de la planta híbrida

Estado	T(°C)	P(MPa)	P(bar)	h(kJ/Kg)	s(kJ/kg°C)	v(m³/kg)	x
a1	95.2101	4.1351	41.3511	594.0913	2.1586	0.0063	1.0000
a2s	47.6831	1.6286	16.2856	563.8650	2.1586	0.0225	0.8064
a2	47.6831	1.6286	16.2856	569.0035	2.1746	0.0230	0.8241
a3	47.6831	1.6286	16.2856	329.7965	1.4290	0.0022	0.0000
a4	47.6831	4.1351	41.3511	335.9397	1.4290	0.0022	0.0000
b	95.2101	4.1351	41.3511	518.3133	1.9529	0.0035	0.2847

**TABLA 10.** Intercambiador de calor fluido geotérmico-amoniaco

Estado	T(°C)	P(bar)	h(kJ/Kg)	%q
T6	120.2101	2.000	504.7042	0.0000
Tw1	100.2101	2.0000	420.1259	0.7436
Tw2	93.4770	2.0000	391.7665	1.0000
Ta1	95.2101	56.8826	1591.6869	0.0000
Tb	95.2101	56.8826	833.6518	0.7436
Ta4	47.6831	56.8826	572.3309	1.0000

**TABLA 11.** Intercambiador de calor fluido geotérmico-R134a

Estado	T(°C)	P(bar)	h(kJ/Kg)	%q
T6	120.2101	2.0000	504.7042	0.0000
Tw1	100.2101	2.0000	420.1259	0.4220
Tw2	73.5799	2.0000	308.2063	1.0000
Ta1	95.2101	36.0651	420.3789	0.0000
Tb	95.2101	36.0651	355.8257	0.4220



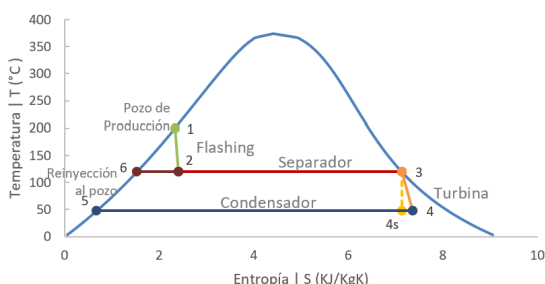


Ta4 47.6831 36.0651 267.4042 1.0000

**TABLA 12. Intercambiador de calor fluido geotérmico-propano**

Estado	T(°C)	P(bar)	h(kJ/Kg)	%q
T6	120.2101	2.0000	504.7042	0.0000
Tw1	100.2101	2.0000	420.1259	0.2847
Tw2	51.6906	2.0000	216.5726	1.0000
Ta1	95.2101	41.3511	594.0913	0.0000
Tb	95.2101	41.3511	518.3133	0.2847
Ta4	47.6831	41.3511	327.9253	1.0000

El diagrama del ciclo primario a temperatura inicial de 200°C y presión de la cámara flash de 2 bar, en la figura 9.



**FIGURA 9. Diagrama del ciclo primario en la planta híbrida.**

El trabajo, potencia y eficiencia de la planta híbrida a una temperatura inicial de 200 °C y presión de la cámara flash de 2 bar, para cada uno de los fluidos secundarios, se presenta en las siguientes tablas 13, 14 y 15.

**TABLA 13. Trabajo, potencia y eficiencia en el ciclo híbrido con amoníaco**

Variable	Valor
Trabajo Total   $w_{tch}$ (KJ/Kg)	151.6949
Potencia Total   $\dot{w}_{tch}$ (KJ/s)	6,603.9318
Eficiencia térmica   $\eta_{thCH}$	0.1627

**TABLA 14. Trabajo, potencia y eficiencia en el ciclo híbrido con R134a**

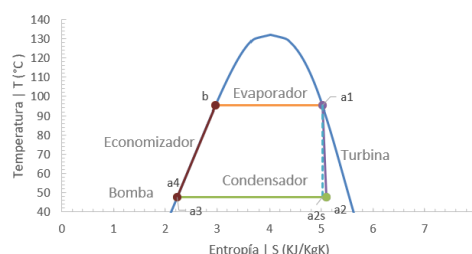
Variable	Valor
Trabajo Total   $w_{tch}$ (KJ/Kg)	68.9247
Potencia Total   $\dot{w}_{tch}$ (KJ/s)	7,014.1036
Eficiencia térmica   $\eta_{thCH}$	0.1489

**TABLA 15. Trabajo, potencia y eficiencia en el ciclo híbrido con R134a**

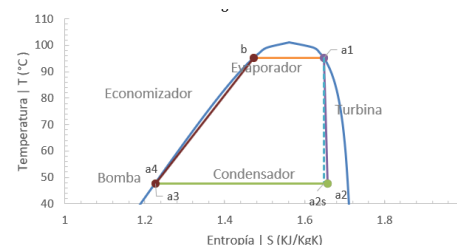
Variable	Valor
Trabajo Total   $w_{tch}$ (KJ/Kg)	76.1010
Potencia Total   $\dot{w}_{tch}$ (KJ/s)	7,496.2857
Eficiencia térmica   $\eta_{thCH}$	0.1442

El ciclo híbrido con la mayor potencia generada se obtiene con el fluido secundario propano, posteriormente con R134a y por último con amoníaco. El ciclo híbrido más eficiente es el que utiliza amoníaco como fluido secundario.

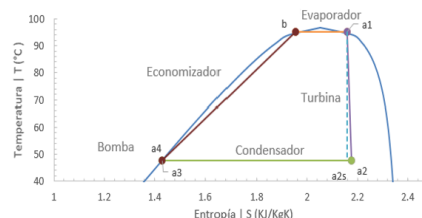
Los diagramas de estados termodinámicos de los ciclos secundarios con los fluidos secundarios amoníaco, R134a y propano se presentan en la figura 10, 11 y 12, respectivamente.



**FIGURA 10. Diagrama del ciclo secundario con amoníaco.**



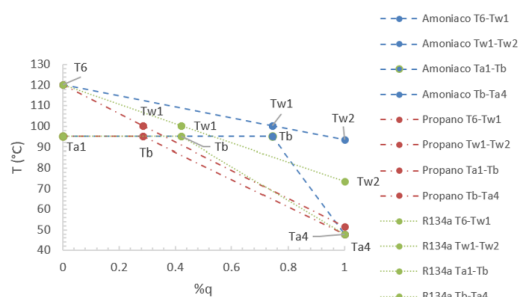
**FIGURA 11. Diagrama del ciclo secundario con R134a.**



**FIGURA 12. Diagrama del ciclo secundario con propano.**

En la figura 13 se presenta el perfil de temperaturas en el intercambiador de calor, con los fluidos secundarios amoníaco, R134a y propano, a una temperatura inicial de 200°C y presión de la cámara flash de 2 bar.

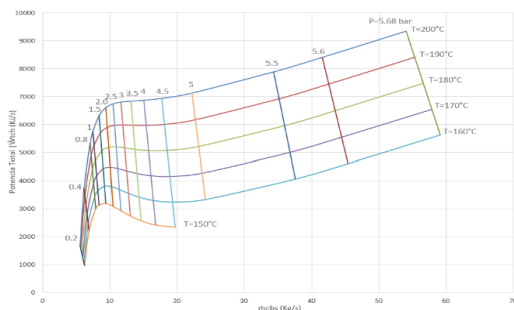




**FIGURA 13.** Perfiles de temperatura en el intercambiador de calor, fluido geotérmico-fluido secundario.

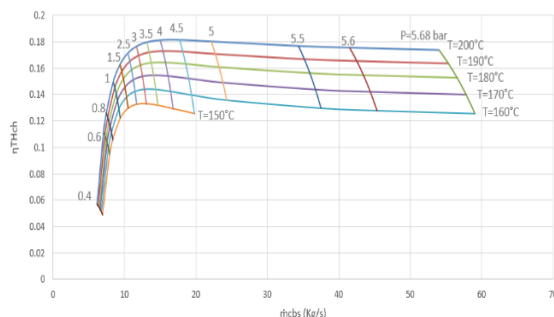
En la figura 13, se puede observar que el fluido geotérmico requiere transferir más calor al amoníaco como fluido secundario. En contraste, el propano demanda menor cantidad de calor.

El ciclo híbrido con los fluidos secundarios amoníaco, R134a y propano, a diferente temperatura y presión, presenta la siguiente relación de potencia total ( $\dot{w}_{tch}$ ) respecto al flujo másico del fluido secundario ( $\dot{m}_{cbs}$ ), en las figuras 14, 16 y 18.



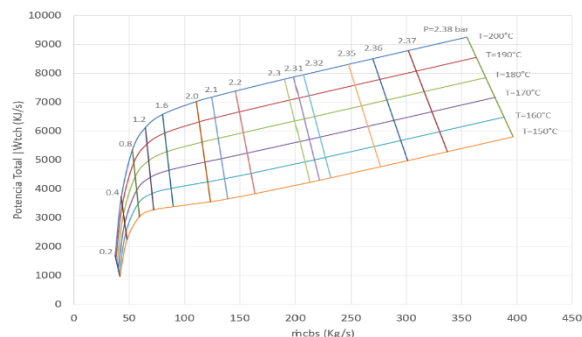
**FIGURA 14.** Potencia total del ciclo híbrido respecto a flujo másico del fluido secundario amoníaco.

La máxima potencia ( $\dot{w}_{tch}$ ) se obtiene una temperatura inicial de 200°C y una presión de la cámara flash de 5.68 bar,



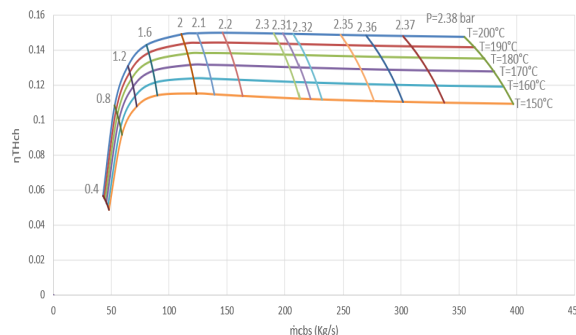
**FIGURA 15.** Eficiencia total del ciclo híbrido respecto a flujo másico del fluido secundario amoníaco.

La eficiencia de la planta híbrida con amoníaco como fluido secundario se presenta en la figura 15. La eficiencia incrementa hasta la presión de 2.5 bar aproximadamente, para mantenerse casi constante en cada isoterma.



**FIGURA 16.** Potencia total del ciclo híbrido respecto a flujo másico del fluido secundario R134a.

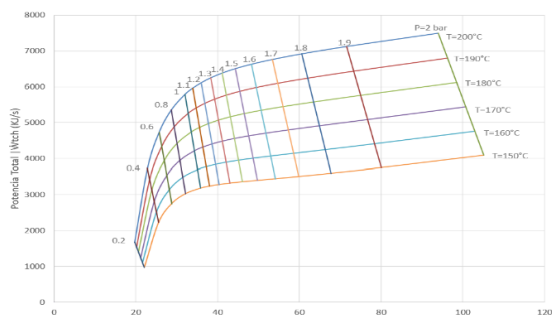
El flujo másico del fluido secundario R134 en el ciclo híbrido es mayor al flujo másico del amoníaco. La potencia máxima se presenta a una temperatura de 200°C y presión de 2.31 bar.



**FIGURA 17.** Eficiencia total del ciclo híbrido respecto a flujo másico del fluido secundario R134a.

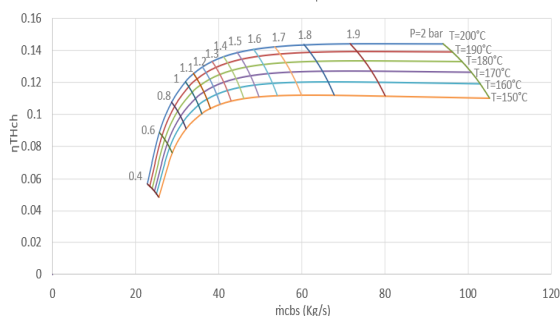
El ciclo híbrido con el fluido secundario R134a presenta una menor eficiencia que con el fluido secundario amoníaco. A partir de la presión de 2 bar la eficiencia permanece casi constante en todas las isotermas. La máxima eficiencia térmica total, se presenta a una temperatura inicial de 200°C y presión de la cámara flash del ciclo principal de 2.31 bar.





**FIGURA 18.** Potencia total del ciclo híbrido respecto a flujo másico del fluido secundario propano.

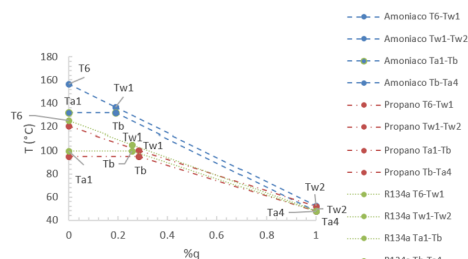
La planta híbrida con fluido secundario de propano muestra una potencia máxima a una presión de la cámara flash del ciclo principal de 2 bar y temperatura de 200°C.



**FIGURA 19.** Eficiencia total del ciclo híbrido respecto a flujo másico del fluido secundario propano.

La eficiencia máxima ciclo híbrido con propano se indica a una temperatura inicial de 200°C y presión de la cámara flash de 2 bar.

En la figura 20 presenta los perfiles de temperatura del intercambiador de calor, a las condiciones de temperatura inicial y presión de la cámara flash de la máxima potencia total del ciclo híbrido para cada fluido secundario.

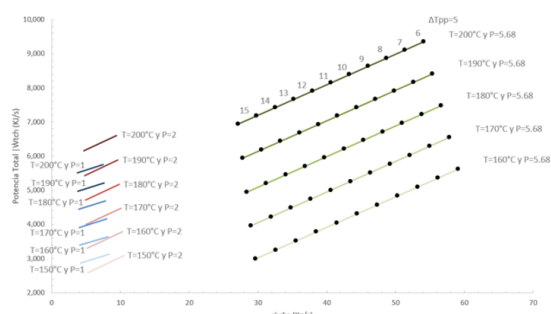


**FIGURA 20.** Perfil de temperaturas en el intercambiador de calor ciclo híbrido (Amoníaco, Propano y R134a), para obtener la potencia máxima.

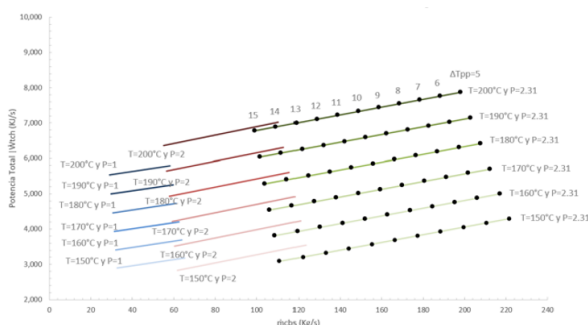
En los perfiles de temperatura del intercambiador de calor de la figura 20, a condiciones de máxima potencia, se distingue que el fluido secundario amoníaco, tiene la menor diferencia con el fluido geotérmico, revelando que requiere menor cantidad de calor en comparación con el propano y el R134a.

### 3.2. Efecto del $\Delta T$ de Punto de cambio de fase y $\Delta T$ de Punto de pliegue

En el intervalo de 5 a 15 del  $\Delta T$  Punto de cambio de fase y de 25 a 15 del  $\Delta T$  de Punto de pliegue a una temperatura inicial de 200 a 150°C y considerando tres presiones diferentes de la cámara flash, 1 bar, 2 bar y a la presión máxima, se presenta el efecto en el flujo másico del fluido secundario. En el flujo másico del propano se agrega la presión de 1.5 bar, al ser su presión máxima la de 2 bar.



**FIGURA 21.** Efecto del  $\Delta T$  Punto de cambio de fase ( $\Delta T_{pp}$ ) y  $\Delta T$  Punto de pliegue en la potencia total del ciclo híbrido respecto a flujo másico del fluido secundario amoníaco.

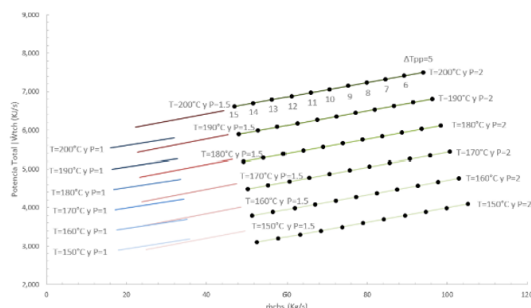


**FIGURA 22.** Efecto del  $\Delta T$  Punto de cambio de fase ( $\Delta T_{pp}$ ) y  $\Delta T$  Punto de pliegue en la potencia total del ciclo híbrido respecto a flujo másico del fluido secundario R134a.

En las plantas híbridas el  $\Delta T$  de Punto de pliegue de 25 y  $\Delta T$  de Punto de cambio de fase de 5 son las mejores condiciones en la configuración. No obstante, se observa en las figuras 21, 22 y 23 que el  $\Delta T$  de Punto de pliegue no impacta en los resultados. El  $\Delta T$  de Punto de cambio de fase es el que afecta a la potencia total de la planta, entre menor se su valor, entonces es mayor la potencia total generada en la planta híbrida. Este comportamiento se conserva al variar la

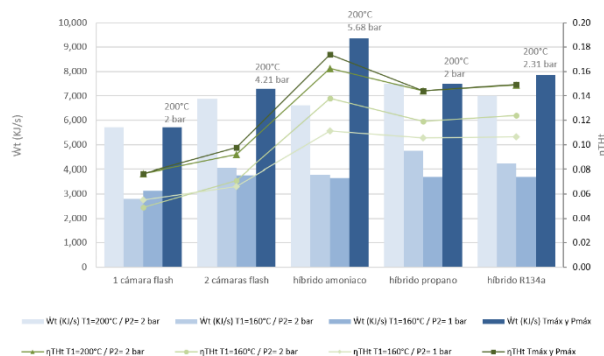


temperatura inicial y la presión de la cámara flash. Lo cual concuerda con el análisis hecho en los perfiles de temperatura en el intercambiador de calor, figuras 13 y 20.



**FIGURA 23.** Efecto del  $\Delta T$  Punto de cambio de fase ( $\Delta T_{pp}$ ) y  $\Delta T$  Punto de pliegue en la potencia total del ciclo híbrido respecto a flujo másico del fluido secundario propano.

Por último, se calculó la potencia y eficiencia para cada fluido secundario (amoníaco, propano y R134a), usando Solver en Excel. Se considera el  $\Delta T$  del Punto de cambio de fase de 5 y  $\Delta T$  de Punto de pliegue de 25.



**FIGURA 24.** Potencia total de la planta ( $\dot{W}_t$ ) y eficiencia térmica ( $\eta_{TH}$ ) de los diferentes arreglos.

En la figura 24 se observan los resultados de los arreglos propuestos para la planta geotérmica. En el caso base, que considera una temperatura inicial de 200°C y una presión de la cámara flash de 2 bar, el arreglo que genera mayor potencia total es el ciclo híbrido de propano con 7,496 KJ/s, alrededor de 400 KJ/s más que R134a. En el caso común, denominado así porque los ciclos híbridos se emplean en reservorios geotérmicos, con una temperatura inicial de alrededor de 160°C y una presión de 2 bar, la configuración de mayor potencia total es también el ciclo híbrido de propano con 4,758 KJ/s.

A presión de 1 bar en la primera cámara flash (P2) y temperatura de 160°C, es mejor la planta de dos cámaras flash con una potencia de 3,769 KJ/s. La diferencia con el ciclo híbrido, para los tres fluidos secundarios (amoníaco, propano o R134a) es de alrededor de 100 KJ/s, por lo tanto, esta configuración se podría considerar como una opción secundaria.

La máxima potencia obtenida es de 9,352 KJ/s, como se muestra en la figura 24, con la configuración de la planta híbrida de amoníaco a una presión de 5.68 bar y 200°C.

Lo anterior concuerda con las figuras 10, 11 y 12 del caso base, en las que se aprecia que el ciclo Rankine del propano y R134a se ubica muy cerca de la temperatura crítica y de la curva de saturación de cada fluido.

## 6. CONCLUSIONES

En este trabajo se analizaron termodinámicamente tres tipos de planta de energía geotérmica: una cámara flash, dos cámaras flash e híbrida con ciclo flash-binario. Esta última, empleando diversos fluidos de trabajo: amoníaco, R314a y propano. El propósito principal determinar la configuración óptima para generar la máxima potencia.

Las conclusiones más importantes de este análisis son:

- La máxima potencia alcanzada es de 9,352 KJ/s, con la configuración de la planta híbrida flash-binario con el fluido de trabajo secundario amoníaco, a una temperatura inicial de 200°C y presión cámara flash de 5.68 bar.
- Si la presión de la cámara flash de 2 bar, y la temperatura inicial es de 200°C o 160°C, la mejor configuración es la planta híbrida flash-binario con el fluido de trabajo secundario propano.
- La planta de dos cámaras flash solo es la mejor configuración a condiciones de temperatura inicial de 160°C y 1 bar en la primera cámara flash, logrando una potencia de 3,769 KJ/s.
- La eficiencia térmica en las configuraciones propuestas oscila entre 0.05 y 0.18.
- En todos los arreglos propuestos, a diferentes condiciones de temperatura inicial y presión en la cámara flash, la configuración con mayor eficiencia es la planta híbrida flash-binario con el fluido de trabajo secundario amoníaco.



- La máxima eficiencia, de alrededor de 0.18 se aprecia en la configuración de la planta híbrida flash-binario con el fluido de trabajo secundario amoníaco, a una temperatura inicial de 200°C y presión cámara flash de 5.68 bar.
- En la planta híbrida si es menor el valor de  $\Delta T$  de Punto de cambio de fase, entonces es mayor la potencia total generada, por lo tanto, el mejor valor es 5.

- [7]. DiPippo, R. (2012). Geothermal Power Plants: Principles, Applications, Case Studies and, Environmental Impact. Elsevier, 3 Edition (2012). ISBN 978-0-08-098206-9.



**Dr. Wenceslao Cuauhtémoc Bonilla Blancas.** Docente e investigador del Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, División de Ingeniería Mecatrónica e Industrial, en Ecatepec, Estado de México. Su formación en el área de ingeniería química en la Universidad Autónoma Metropolitana UAM Iztapalapa, le a permitido dedicar su investigación principalmente en el área de energías alternas renovables: biocombustibles, energía solar y eólica; caracterización y limpieza de biogás y otros biocombustibles; diseño, construcción o selección de tecnología de biorreactores; modelado matemático de biorreactores; instrumentación y control de biorreactores. Tiene el reconocimiento PRODEP, con diversas publicaciones en revistas indizadas y proyectos con financiamiento. Así como estancias de investigación internacionales.

Ingeniería Mecatrónica e Industrial, en Ecatepec, Estado de México. Su formación en el área de ingeniería química en la Universidad Autónoma Metropolitana UAM Iztapalapa, le a permitido dedicar su investigación principalmente en el área de energías alternas renovables: biocombustibles, energía solar y eólica; caracterización y limpieza de biogás y otros biocombustibles; diseño, construcción o selección de tecnología de biorreactores; modelado matemático de biorreactores; instrumentación y control de biorreactores. Tiene el reconocimiento PRODEP, con diversas publicaciones en revistas indizadas y proyectos con financiamiento. Así como estancias de investigación internacionales.

## REFERENCIAS

- [1]. Méndez-Cruz, L. E., Salazar-Pereyra, M., Bonilla-Blancas, A. E., and Lugo-Leyte, R. *Análisis Termodinámico de las Turbinas de Vapor para los Ciclos Ultracríticos, Supercríticos, Subcríticos y Geotérmicos*. Información tecnológica, 30(4), 237-248 (2019). 10.4067/S0718-07642019000400237
- [2]. Salazar-Pereyra, M., Mora-Ortega, A., Bonilla-Blancas, A., Lugo-Leyte, A., and Lugo-Méndez, H. *Análisis paramétrico de las centrales geotermoeléctricas: Vapor seco, cámara flash y ciclos híbridos*. DYNA, 84(203), 273-282 (2017). 10.15446/dyna.v84n203.66126.
- [3]. Han, J., Wang, X., Xu, J., Yi, N., and Talesh, S. S. A. *Thermodynamic analysis and optimization of an innovative geothermal-based organic Rankine cycle using zeotropic mixtures for power and hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 45(15), 8282-8299 (2020). 10.1016/j.ijhydene.2020.01.093.
- [4]. Zhou, Y., Li, S., Sun, L., Zhao, S., & Talesh, S. S. A. *Optimization and thermodynamic performance analysis of a power generation system based on geothermal flash and dual-pressure evaporation organic Rankine cycles using zeotropic mixtures*. Energy, 194, 116785 (2020). 10.1016/j.energy.2019.116785.
- [5]. Moya, D., Aldás, C., & Kaparaju, P. *Geothermal energy: Power plant technology and direct heat applications*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 94, 889-901(2018). 10.1016/j.rser.2018.06.047.
- [6]. Kaczmarczyk, M., Tomaszewska, B., & Pająk, L. *Geological and Thermodynamic Analysis of Low Enthalpy Geothermal Resources to Electricity Generation Using ORC and Kalina Cycle Technology*. Energies, 13(6), 1335 (2020). 10.3390/en13061335.





## Síntesis de un catalizador $\text{Pt}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ promovido con $\text{WO}_3$ para usarse como un catalizador de combustión de CO

ARTURO PALLARES GARCÍA <sup>1</sup>, JENNIPHER PÉREZ CABRERA <sup>1</sup>, CITLALLI ARROYO <sup>1</sup>,  
JOSÉ L. CONTRERAS <sup>1</sup>, RICARDO LÓPEZ MEDINA <sup>1</sup>, J. EDUARDO ESTRADA<sup>1</sup>,  
BEATRIZ ZEIFERT <sup>2</sup>, AND TAMARA VÁZQUEZ <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Energía, CDMX, 02120, México

<sup>2</sup>Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, UPALM, CDMX, 07738, México.

Autor de Correspondencia: José Luis Contreras (e-mail: jlcl@azc.uam.mx).

**RESUMEN** En este estudio, se muestra el desarrollo de un catalizador promotor de combustión de CO para el proceso de refinación del petróleo denominado craqueo catalítico fluidizado (FCC). Se desarrolló un catalizador compuesto de 0.05wt%Pt soportado en microesferas de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_x$  con alta resistencia mecánica, promovido con óxidos de tungsteno ( $\text{WO}_x$ ) que pueden inhibir la sinterización del Pt. La adición de  $\text{WO}_x$  en la  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  inhibió la disminución del área específica cuando se calcina desde 550 hasta 950 °C. El soporte  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_x$  en forma de partículas esféricas calcinadas con diámetros promedio entre 70-105  $\mu\text{m}$  se produjeron mediante secado por aspersión, utilizando dos discos de atomización con alabes de diferente geometría: un disco de alabes rectangulares rectos (DAR) y un disco de alabes rectangulares curvos (DAC). El disco DAR produjo microesferas completas, mientras que el DAC produjo microesferas, huecas y quebradas. Los catalizadores en forma de microesferas y Pt soportado se caracterizaron por: XRD, SEM, Microscopía óptica,  $\text{N}_2$  physisorption (área BET), pruebas de resistencia a la fractura, TPR y Quimisorción de  $\text{H}_2$ . Durante la combustión de CO, el catalizador de  $\text{Pt}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-1}\%\text{W}$  resultó ser el más activo.

**PALABRAS CLAVE:** Promotor de combustión de CO, catalizador  $\text{Pt}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_x$ , microesferas, secado por aspersión, discos de atomización rotatorios.

### 1. INTRODUCCIÓN

La mayoría de las unidades de desintegración catalítica en lecho fluido (FCC) han introducido el uso de aditivos que

mejoran el desempeño del catalizador de craqueo. Los principales beneficios de la adición de aditivos en las unidades FCC son mejorar los rendimientos de la unidad y reducir la cantidad de gases contaminantes emitidos por el regenerador a la atmósfera [1–5]. Particularmente, el aditivo promotor de combustión de CO se adiciona al inventario del catalizador de craqueo o dentro del regenerador de la unidad FCC, con el fin de catalizar la reacción de oxidación del CO a  $\text{CO}_2$ , reduciendo la alta concentración residual de CO en el gas de combustión liberado por el regenerador [6–11]. Este aditivo, ayuda en la regeneración del catalizador de craqueo contaminado con coque a través de un quemado más eficiente y uniforme; además de facilitar la fluidización del catalizador de craqueo [12–14].

Los promotores de combustión de CO comerciales están constituidos por partículas esféricas fluidizables resistentes a la atrición, como alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sílice-alúmina ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) u óxidos mixtos, las cuales se producen mediante el proceso de secado por aspersión con un rango de tamaño de partícula entre 20 a 180  $\mu\text{m}$  y un tamaño promedio de partícula entre 75 a 80  $\mu\text{m}$ , las cuales debe poseer una alta densidad [5,10,11,13,15].

Además, la temperatura de calcinación de las partículas oscila entre 700 a 1150 °C, dependiendo del material que las conforman. La calcinación provoca que las partículas logren mayor dureza y que los polvos adquieran las propiedades texturales deseadas, tales como áreas superficiales entre 85 a 95  $\text{m}^2/\text{g}$ , volúmenes de poro entre 0.30 a 0.38  $\text{cm}^3/\text{g}$  y diámetros promedios de poro entre 15 a 35 nm; con la finalidad que dichas partículas sean compatibles con las etapas de reacción y regeneración de las unidades FCC [10,11,15]. Después, se lleva a cabo la impregnación del metal activo de





Pt sobre la superficie de las microesferas calcinadas en concentraciones que oscilan desde 300 hasta 1500 ppm [1,6,7,11,12,14,16].

El secado por aspersión es la tecnología más utilizada para la fabricación de microesferas [17]. El secado por aspersión consiste en la transformación de una alimentación en estado fluido a una aspersión de gotas, que entran en contacto con una corriente de gas caliente (generalmente aire) para generar un polvo con una cierta forma particulada. En este proceso, el atomizador es el encargado de producir continuamente la aspersión de millones de gotas. Los atomizadores comúnmente utilizados en el secado por aspersión son las boquillas de aspersión, los atomizadores rotatorios, las boquillas sónicas y los atomizadores electrohidrodinámicos [18–20].

El disco de atomización rotatorio, se encarga de llevar a cabo la aspersión. La atomización del fluido con un disco se origina cuando este gira a altas velocidades de rotación tales como 3,000 a 50,000 rpm [21]. Actualmente, existen numerosos diseños de discos de atomización, sin embargo nos centraremos solo en dos: el disco de alabes rectangulares rectos y el disco de alabes rectangulares curvos.

El presente estudio contribuye a mejorar el catalizador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al agregar mínimas cantidades de Pt y WO<sub>x</sub> sobre SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo que permite mejorar la combustión del CO. Los catalizadores de Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>x</sub> se prepararon en forma de microesferas obtenidas mediante el secado por aspersión de una suspensión de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>x</sub>, utilizando un disco de atomización de alabes rectangulares rectos y un disco de atomización de alabes rectangulares curvos. En los experimentos, se varió la velocidad de rotación de los discos de atomización en el rango de 3,000 a 14,000 rpm. Se discuten los efectos de la velocidad de rotación y la geometría de los alabes del disco de atomización sobre la morfología de las microesferas y algunas propiedades físicas y texturales de los polvos de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>x</sub> sintetizados.

Las microesferas con la cantidad óptima de WO<sub>x</sub> para obtener una alta dispersión metálica de Pt (500 ppm), fueron resistentes a alta temperatura, estabilizando la estructura porosa. La combinación de los precursores en gel de los óxidos de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultó el mejor procedimiento para tener alta resistencia a la ruptura por compresión. El mejor prototipo resultó ser una macroesfera con una relación de 25 wt%SiO<sub>2</sub> y 75 wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este prototipo se utilizó para preparar la suspensión de alimentación para el secado por aspersión.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Preparación de macro-esferas de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Inicialmente, partimos con la síntesis del ácido metasilícico (H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), el cual se obtuvo en un reactor de tanque agitado (SAISA, México) a partir de una solución acuosa de 34.45 kg de silicato de sodio Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (Silicatos Especiales, México), con un pH de 9.5, mediante la precipitación con 5.24 l de HCl al 32 wt% (Acimex, México), utilizando fenolftaleína como indicador. El gel derivado de la reacción de polimerización, se mantuvo en agitación a 25°C hasta obtener un pH de 2.5. El gel se dejó en reposo por 48 h a 25°C para la formación de los cristales y su envejecimiento. Posteriormente el gel se lavó en una centrifuga con agua desmineralizada hasta obtener un pH de 4.5 y se dejó en reposo por 48 h.

Por su parte, el gel de boehmita [AlO(OH)], se obtuvo a partir de una solución de 37 kg de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Alquimia, México) en 20 l de H<sub>2</sub>O des-ionizada por precipitación con 25 L de una solución de NH<sub>4</sub>OH al 38 wt% (Acimex, México) a 60 °C en un reactor intermitente de acero inoxidable (SAISA, México). El gel derivado de la reacción, se mantuvo en agitación hasta obtener un pH de 8.5. El precipitado se dejó en reposo a 25°C durante 72 h para el crecimiento de los cristales y el envejecimiento del gel. El gel filtrado se lavó 5 veces en una centrifuga con agua desmineralizada hasta obtener un pH de 7.2 y se dejó reposar por 48 h.

Los geles de H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> y AlO(OH) se mezclaron en cantidades calculadas y se agitaron en un agitador orbital (Thermo Scientific, Max) por 1 h a 120 rpm, para obtener los sólidos de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Con dichos sólidos se prepararon las macroesferas de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un diámetro promedio de 3 mm en un secador de tambor rotatorio. Las esferas tuvieron la siguiente composición (Tabla 1): 100wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100A), 5wt%SiO<sub>2</sub>-95wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5SA), 10wt%SiO<sub>2</sub>-90wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10SA), 15wt%SiO<sub>2</sub>-85wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15SA), 20wt%SiO<sub>2</sub>-80wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20SA), 25wt%SiO<sub>2</sub>-75wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (25SA) y 100wt%SiO<sub>2</sub> (100S). Las muestras denominadas 100A y 100S correspondieron a los geles puros de AlO(OH) y H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, respectivamente.

**TABLA 1.** Composición de las macroesferas de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinadas a 550°C.

Muestra	wt%SiO <sub>2</sub>	wt%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	pH
100A	0	100	8.5
5SA	5	95	8.1
10SA	10	90	7.6
15SA	15	85	7.2
20SA	20	80	6.8
25SA	25	75	6.4
100S	100	0	4.5



Posteriormente, las esferas calcinadas se sometieron a pruebas bajo compresión axial para evaluar su resistencia a la ruptura mediante una máquina de ensayos universales de tipo mecánico (United, Modelo SSTM-1), con una celda de carga de 10 kN y con una velocidad de carga controlada de 0.05 cm/min. Cada evaluación se realizó por triplicado.

## 2.2. Descripción del secador por aspersión y sus parámetros de operación

Los experimentos se llevaron a cabo en un secador por aspersión de escala piloto, utilizando un atomizador de disco rotatorio. La suspensión de 25SA a 20 °C, se alimentó mediante una bomba peristáltica (ProMinet, beta/4), con una velocidad de flujo de 0.4 ml/s al atomizador.

Como fuente de calor para el secado, se utilizó un gas de combustión caliente proveniente de un quemador de combustión de gas L.P. (Riello 40 GS). El gas de combustión ingreso a la cámara de secado con un flujo volumétrico de 0.14 m<sup>3</sup>/s. En todos los experimentos, las temperaturas del gas de secado de entrada y salida fueron de 225 ± 10 °C y 160 ± 4 °C, respectivamente. Las microesferas se recolectaron en un separador de partículas ciclón y en un filtro bolsa.

## 2.3. Pruebas experimentales

Se fabricaron un *disco de alabes rectangulares radiales rectos* (DAR) (Figura 1a) y un *disco de alabes rectangulares curvos* (DAC) (Figura 1b). Las dimensiones geométricas de los canales de expulsión de líquido del DAR y DAC se muestran en la Figura 1c y Figura 1d, respectivamente. El diámetro y el espesor de los discos fueron de 50 ± 0.1 y 10 ± 0.1 mm (Figura 1e y Figura 1f), respectivamente.

Cuatro experimentos se realizaron para cada diseño de disco de atomización, variando la velocidad de rotación de los discos en el rango de 3,000 a 14,000 rpm (Tabla 2).

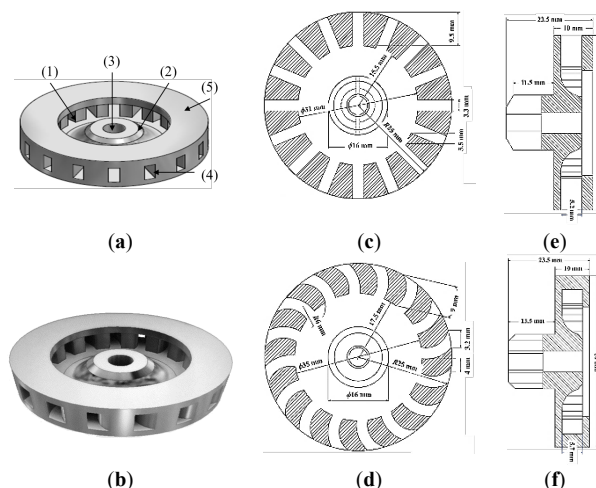
La medición de las propiedades físicas y los análisis de caracterización se llevaron a cabo en las microesferas recolectadas del separador ciclón, que después se calcinaron en un horno (Thermo Scientific, FB1415M) a 550 °C por 6 h, con una velocidad de calentamiento de 3 °C/min.

La densidad aparente de los productos calcinados a 550 °C se determinó por la relación del peso de una muestra medida en una balanza analítica (Sartorius, BL210S) entre su volumen ocupado en una probeta (Pyrex, México) graduada de vidrio de 10 ml.

La elaboración de la distribución de tamaño de partícula (PSD) y el cálculo del diámetro promedio Sauter (SMD), se realizó con el uso del programa de procesamiento ImageJ de y siguiendo la metodología descrita en Masters [18]. Por su parte, el SMD es esa partícula que tiene la misma relación superficie-volumen que la muestra de polvo y se calculó como [18,22]:

$$SMD = \frac{\sum N_i D_i^3}{\sum N_i D_i^2} \quad (1)$$

donde  $i$  es el rango de tamaño considerado,  $N_i$  es el número de partículas en el rango de tamaño  $i$ , and  $D_i$  es el diámetro medio del rango de tamaño  $i$ .



**FIGURA 1.** Forma y dimensiones de los discos de atomización. (a) y (b) Estructura; (c) y (d) vista del interior; (e) y (f) vista lateral del disco de alabes rectangulares rectos y el disco de alabes rectangulares curvos, respectivamente.

**TABLA 2.** Parámetros de atomización establecidos en los experimentos.

Disco de alabes rectangulares rectos				Disco de alabes rectangulares curvos			
P1- DAR	P2- DAR	P3- DAR	P4- DAR	P1- DAC	P2- DAC	P3- DAC	P4- DAC
3,000	6,000	11,500	14,000	3,000	6,000	11,500	14,000
Velocidad de rotación del disco, rpm							

## 2.4. Impregnación de WO<sub>x</sub> y Pt en las microesferas

Derivado del estudio de resistencia mecánica de las macroesferas SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se eligió la mezcla 25SA (25wt%SiO<sub>2</sub>-75%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como la que presenta mayor resistencia mecánica a la ruptura.

Para intercambiar los óxidos de W en las microesferas 25SA, se utilizó una solución de (NH<sub>4</sub>)<sub>12</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·5H<sub>2</sub>O (Aldrich, USA) con una concentración de 7.68 x 10<sup>-3</sup> M (como W). Se observó un cambio de pH desde 6.5 hasta que se equilibró en 8.7 después de 20 min. El cambio de pH obedece a un intercambio de iones tungstato con los grupos hidróxidos de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las microesferas con diferente contenido de promotor de W se secaron a 110 °C por 24 h, y luego se calcinaron a 550 °C por 4 h para terminar de formar





el promotor estructural de WOx [23] (Tabla 3).

**TABLA 3. Composición de las microesferas 25SA-WOx calcinadas 550°C.**

Muestra	wt%SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	wt%W
25SA-0.5W	99.5	0.5
25SA-1W	99	1
25SA-2W	98	2
25SA-4W	96	4
25SA-8W	92	8
25SA-16W	84	16

La impregnación nominal de 500 ppm de Pt o 0.05wt%Pt en las microesferas 25SA-WOx se realizó mediante el método de impregnación incipiente húmeda utilizando un vaso de precipitados con agitación a 60 °C. Se impregnaron 5 g de microesferas y 6.6 mL de una solución H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (Aldrich, USA) durante 2 h, con una concentración de 0.38 mgPt/mL hasta alcanzar un pH de 6 y evaporar la humedad. Después, las muestras se secaron en una estufa a 120 °C por 48 h y finalmente se calcinaron en una mufla a 550 °C por 6 h.

Las microesferas 100A, 25SA-0.5W, 25SA-1W, 25SA-2W, 25SA-4W, 25SA-8W y 25SA-16W con Pt depositado, se les denominó: Pt100A, Pt25SA-0.5W, Pt25SA-1W, Pt25SA-2W, Pt25SA-4W, Pt25SA-8W y Pt25SA-16W (Tabla 4).

**TABLA 4. Composición de los catalizadores Pt25SA-WOx calcinados 550°C.**

Muestra	wt%SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	wt%W	wt%Pt <sup>1</sup>	W/Pt (Atom/Atom)
Pt100A (100wt%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	—	0	0.05	0
Pt25SA-0.5W	99.45	0.5	0.05	10.6
Pt25SA-1W	98.95	1	0.05	21.2
Pt25SA-2W	97.95	2	0.05	42.5
Pt25SA-4W	95.50	4	0.05	84.9
Pt25SA-8W	91.50	8	0.05	169.8
Pt25SA-16W	83.50	16	0.05	339.7

Los análisis cuantitativos de Pt en los catalizadores se llevaron a cabo en un equipo de absorción atómica (Perkin Elmer, Aanalyst 400).

## 2.5. Caracterización de los Óxidos de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de los Catalizadores

### 2.5.1. X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) de los Óxidos de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Los difractogramas XRD de los óxidos de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados a 550 °C se obtuvieron con un difractómetro Rigaku (Phillips Xpert). El escaneo se realizó en el intervalo de 2θ ~ 10–100°, con un tiempo de conteo de 2 °/min. Las diferentes fases cristalinas de la SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron

identificadas usando las correspondientes tarjetas de datos de difracción JCPDS 10-0425 para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y JCPDS 29-0085 para SiO<sub>2</sub>.

The SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxides microstructure images were taken by scanning electron microscopy (SEM) with field emission and high resolution in a Joel microscope (model JFM-6701-F, Japan) using secondary electrons.

### 2.5.2. Optical Microscopy and Textural Analysis of Spray-Dried 25SA Microspheres

Las imágenes de microscopía óptica de las microesferas de 25SA secadas por aspersión y calcinadas a 550 °C se obtuvieron a través de un microscopio óptico (Biomédica-Lab, L1100), utilizando un objetivo 10X y un ocular 10X.

Las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de las microesferas de 25SA se determinaron en un equipo Micromeritics (ASAP-2460, USA) mediante la fisisorción de N<sub>2</sub> a -196 °C. Antes de la adsorción, las muestras recibieron un pretratamiento de desgasificación a 300 °C durante 5 h bajo vacío de 1 × 10<sup>-4</sup> torr.

### 2.5.3. Temperature Programmed Reduction (TPR) and H<sub>2</sub> Chemisorption of the Catalysts

The TPR profiles of the calcined catalysts of Pt-DAR and Pt-DAC were obtained under H<sub>2</sub> flow (10 vol.% H<sub>2</sub>/Ar) by a commercial ISRI thermodesorption instrument (multipulse RIG model) equipped with a thermal conductivity detector (TCD).

Chemisorption measurements of H<sub>2</sub> were performed using a conventional volumetric glass apparatus (base pressure 1x10<sup>-6</sup> Torr). The amount of chemisorbed H<sub>2</sub> was determined from adsorption isotherms measured at 25 °C.

## 2.6. Combustión de CO

La conversión durante la combustión de CO con los catalizadores se determinó en un reactor de lecho fijo con 0.5 g de catalizador. Los reactivos y productos fueron analizados en línea con un cromatógrafo de gases Gow Mac 580 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) calentado a 200 °C. Se utilizó una 13X molecular sieve packed column (1/8 in x 8 ft), con una temperatura del horno y del puerto del inyector de 50 y 150 °C, respectivamente, inyectando un volumen de muestra de 10 µL. Se analizó el CO, O<sub>2</sub>, y CO<sub>2</sub>, utilizando un flujo de 30 ml/min He.

En la evaluación catalítica, se utilizó una mezcla reactiva compuesta por 7 v%CO, 13.5 v%O<sub>2</sub> en 79.5 v%He, con un flujo volumétrico de 200 cm<sup>3</sup>/min. La temperatura de reacción cambió entre 120 a 260°C, con incrementos de 20 °C. El tiempo de reacción fue de 25 min a cada temperatura, incluyendo el análisis cromatográfico. La conversión para



establecer la curva de apagado (encendido) se calculó sobre las moles de CO alimentado de acuerdo a:

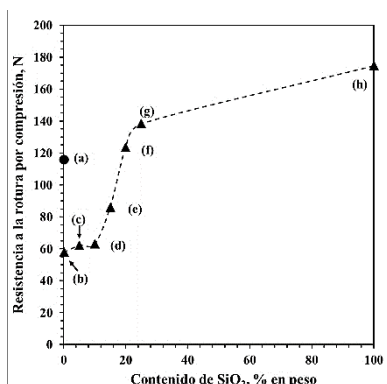
$$X = \left[ \frac{N_{CO}^o - N_{CO}}{N_{CO}^o} \right] \times 100\% \quad (5)$$

donde  $X$  es el % de conversión de CO,  $N_{CO}^o$  son los moles de CO alimentados y  $N_{CO}$  son los moles de CO no convertido.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Resistencia a la ruptura de las macroesferas de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

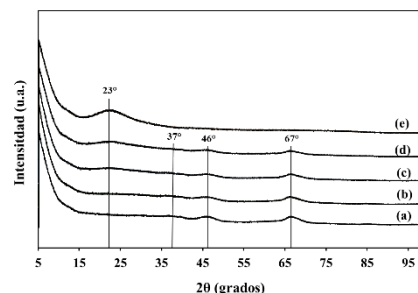
Se observó que al aumentar la concentración de SiO<sub>2</sub> en la estructura de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se incrementa gradualmente la resistencia a la ruptura de las macroesferas (3 mm) (Figura 2). Por esto, se decidió utilizar los sólidos de la mezcla 25SA para la preparación de las microesferas secadas por aspersión.



**FIGURA 2.** Pruebas de resistencia a la ruptura por compresión de las macroesferas calcinadas a 550 °C: (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial, (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100A), (c) 5wt%SiO<sub>2</sub>-95wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5SA), (d) 10wt%SiO<sub>2</sub>-90wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10SA), (e) 15wt%SiO<sub>2</sub>-85wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15SA), (f) 20wt%SiO<sub>2</sub>-80wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20SA), (g) 25wt%SiO<sub>2</sub>-75wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (25SA) y (h) SiO<sub>2</sub> (100S).

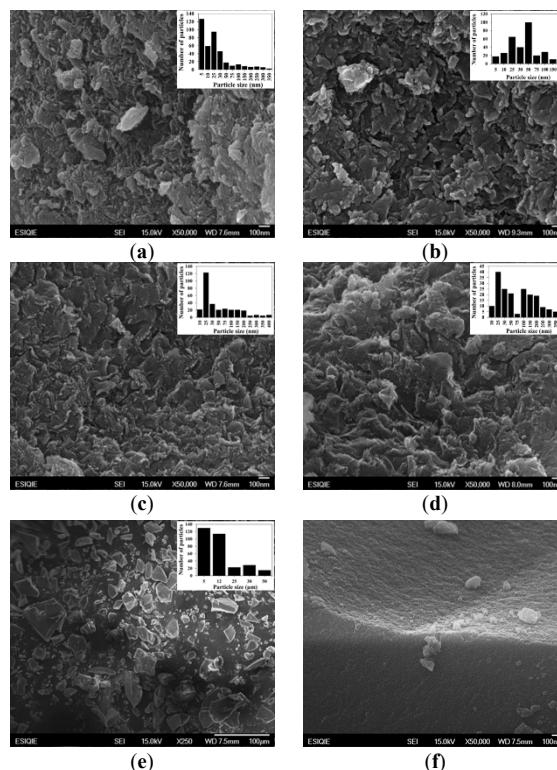
### 3.2. Caracterización de los Óxidos de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Los patrones de difracción de rayos-X de los óxidos de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados a 550 °C exhibieron las reflexiones en 37°, 45°, 67° (Figura 3), las cuales son típicas de la fase γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [24-26]. Por su parte la reflexión característica debidas al SiO<sub>2</sub> corresponden a un valor 2θ de 23° [27,28] identificada con la carta JCPDS 29-0085.



**FIGURA 3.** Patrones de difracción de rayos-X de los óxidos calcinados a 550 °C: (a) 100A, (b) 5SA, (c) 15SA, (d) 25SA y (e) 100S.

Por SEM se observó que la muestra 100A (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mostró una mayor presencia de partículas o conglomerados de 5 nm (Figura 4a), con la predominancia de tamaños de partículas entre 10 a 30 nm.



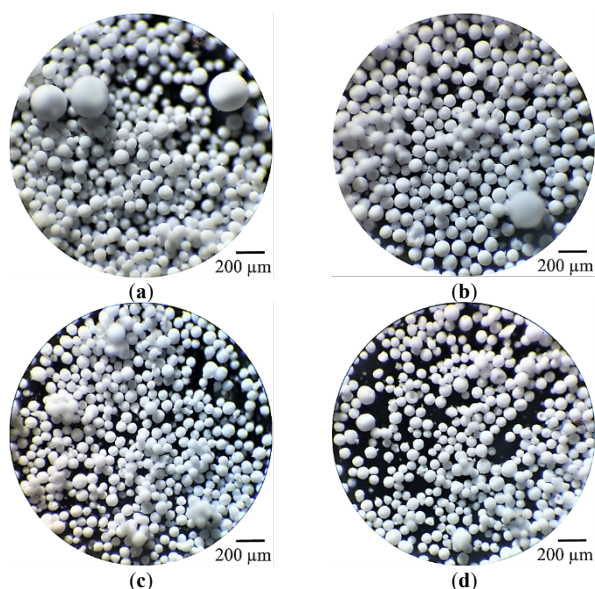
**FIGURA 4.** Imágenes SEM de los óxidos de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados a 550 °C: (a) 100A; (b) 5SA; (c) 15SA; (d) 25SA; (e) y (f) 100S.

La distribución de conglomerados en la muestra de 5SA (5wt%SiO<sub>2</sub>) se desplazó de 25 a 50 nm (Figura 4b). Cuando se aumentó la concentración de 5 a 15wt%SiO<sub>2</sub> (Figura 4c), se observó un gran número de tamaños de partículas de 25nm. Nuevamente, cuando se aumentó la concentración de 15 a 25wt%SiO<sub>2</sub> (Figura 4d), se observó una distribución

bimodal con dos máximos, es decir, se observó un conjunto de partículas entre 25 a 50 nm y otro conjunto de partículas entre 100 a 200 nm. Lo anterior indica que más adición de SiO<sub>2</sub> en la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> favorece la presencia de partículas más grandes de 100 nm.

### 3.3. Microesferas de 25SA secadas por aspersión obtenidas con el disco de álabes rectangulares rectos

Las microesferas de 25SA generadas con el disco de alabes rectangulares rectos (DAR) fueron principalmente partículas esféricas completas (Figuras 5a–d) y pocas partículas quebradas.



**FIGURA 5.** Microscopía óptica de las microesferas de 25SA secadas por aspersión y calcinadas a 550 °C obtenidas con el disco de alabes rectangulares rectos: (a) P1-DAR, (b) P2-DAR, (c) P3-DAR y (d) P4-DAR.

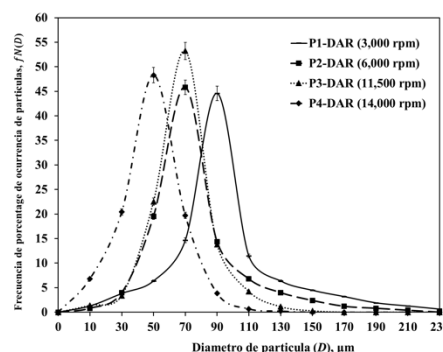
Las distribuciones de tamaño de partícula (PSD) de los productos P1–DAR (3,000 rpm), P2–DAR (6,000 rpm), P3–DAR (11,500 rpm) y P4–DAR (14,000 rpm) (Figura 6) fueron muy parecidas y ligeramente sesgadas a la derecha. En la Tabla 5 se muestra el rango de tamaño de partícula, SMD y la densidad de los productos. Los resultados anteriores indican que el diámetro máximo de partícula aumentó a medida que disminuyó la velocidad de rotación del disco de atomización.

**TABLA 5.** Propiedades físicas de los productos 25SA secados por aspersión y calcinados a 550 °C.

	Disco de alabes rectangulares rectos			
	P1-DAR	P2-DAR	P3-DAR	P4-DAR
Rango de tamaño de partícula, µm	10–230	10–230	10–150	10–130

Diámetro promedio Sauter (SMD) de partícula, µm	125	103	79	63
Densidad de bulto aparente, g/cm <sup>3</sup>	0.61	0.63	0.64	0.67

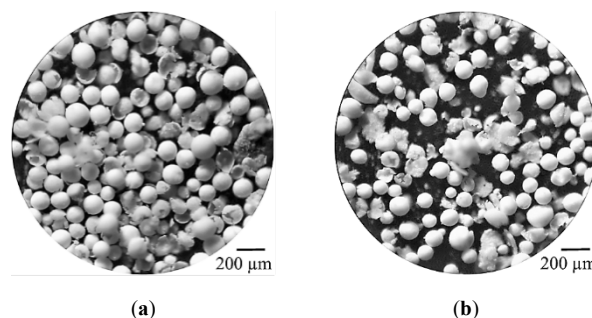
Se observó que el aumento de la velocidad de rotación del disco, resulta en una disminución del SMD de partícula de los productos. De los resultados anteriores, se observó que el producto P2–DAR se acerca a los requerimientos de morfología esférica, así como también la PSD y el SMD de partícula del soporte del promotor de combustión de CO.



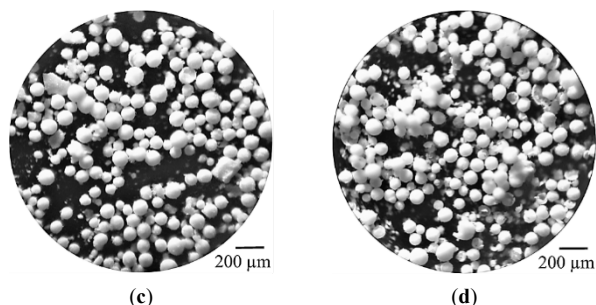
**FIGURA 6.** Distribuciones de diámetro de partícula de los productos de 25SA secados por aspersión y calcinados a 550 °C.

### 3.4. Microesferas de 25SA secadas por aspersión obtenidas con el disco de álabes rectangulares curvos

Con el disco de alabes rectangulares curvos (DAC) se generaron microesferas y partículas huecas fragmentadas (Figuras 7a–d). Fue notable que la geometría de los alabes curvos en el disco de atomización condujo a una mayor producción de partículas fragmentadas.







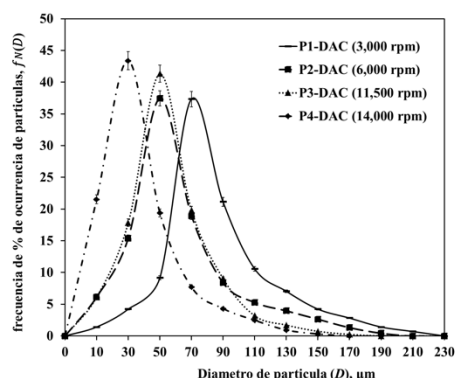
**FIGURA 7.** Microscopía óptica de las partículas de 25SA secadas por aspersión y calcinadas a 550 °C obtenidos con el disco de alabes rectangulares curvos: (a) P1-DAC, (b) P2-DAC, (c) P3-DAC y (d) P4-DAC.

Las distribuciones de tamaño de partícula (PSD) de los productos P1-DAC (3000 rpm), P2-DAC (6000 rpm), P3-DAC (11,500 rpm) y P4-DAC (14,000 rpm) (Figura 8) fueron muy parecidas y ligeramente sesgadas a la derecha. En la Tabla 6 se muestra el rango de tamaño de partícula, SMD y la densidad de los productos. Los resultados anteriores nuevamente indicaron que el diámetro máximo de partícula incrementó, cuando se disminuyó la velocidad de rotación del disco de alabes curvos.

**TABLA 6.** Propiedades físicas de los productos 25SA secados por aspersión y calcinados a 550 °C.

	Disco de alabes rectangulares curvos			
	P1-DAC	P2-DAC	P3-DAC	P4-DAC
Rango de tamaño de partícula, µm	10–230	10–210	10–170	10–150
Diámetro Sauter (SMD) de partícula, µm	117	101	81	73
Densidad aparente, g/cm <sup>3</sup>	0.64	0.74	0.77	0.79

Se observó nuevamente que el aumento de velocidad de rotación del disco, disminuyó el SMD de partícula de los productos.



**FIGURA 8.** Distribuciones de diámetro de partícula de los productos de 25SA secados por aspersión y calcinados a 550 °C.

## 3.5. Propiedades texturales de las microesferas 25SA

Las propiedades texturales de las microesferas de 25SA calcinadas a 550 °C se resumen en la Tabla 7. Comparando el área específica de las microesferas P1-DAR (227 m<sup>2</sup>/g) y P4-DAR (230 m<sup>2</sup>/g), se observó un ligero incremento del área específica de 3 m<sup>2</sup>/g; mientras que en el caso de las microesferas P1-DAC (233 m<sup>2</sup>/g) y P4-DAC (240 m<sup>2</sup>/g), se presentó nuevamente un incremento del área específica de 7 m<sup>2</sup>/g; cuando se incrementó 4.6 veces más la velocidad de rotación de los discos.

**TABLA 7.** Propiedades texturales de las microesferas de 25SA calcinadas a 550 °C.

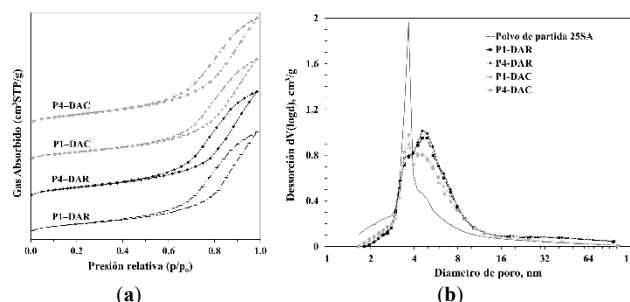
Muestra	SSA <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> /g	V <sub>p</sub> , cm <sup>3</sup> /g	D <sub>p</sub> , nm
Polvo de 25SA de partida (no calcinado)	296	0.34	4.55
P1-DAR	227	0.40	7.02
P4-DAR	230	0.41	7.17
P1-DAC	233	0.36	6.12
P4-DAC	240	0.36	6.04

SSA= área superficial específica, V<sub>p</sub>= volumen de poro, D<sub>p</sub>= diámetro promedio de poro.

### 3.5.1. Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>

Las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de las microesferas de 25SA calcinadas a 550 °C (Figura 9a), exhibieron una isoterma Tipo IV con un tipo de lazo de histéresis H2, clasificación IUPAC [29,30], la cual fue característica de los materiales mesoporosos [31].

Las distribuciones de diámetro de poro de los experimentos P1-DAR y P4-DAR fueron mono-modales, con un valor máximo en el diámetro de poro de 4.5 nm (Figura 9b). Mientras que las microesferas P1-DAC y P4-DAC, presentaron distribuciones bi-modales, con valores máximos en los diámetros de poro de 3.5 y 4.5 nm; las cuales conservan los valores máximos de la distribución del polvo de 25SA de partida y de las microesferas obtenidas con el DAR.

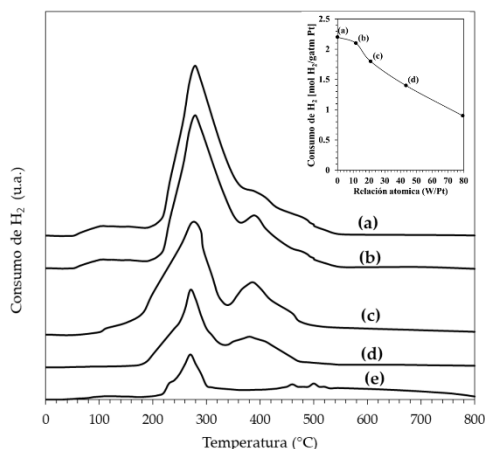


**FIGURA 9.** (a) Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$ ; (b) distribuciones de diámetro de poro de las microesferas de 25SA secadas por aspersión calcinadas a 550 °C.

### 3.6. TPR de los catalizadores $Pt/SiO_2-Al_2O_3-WO_x$

En el caso del catalizador de  $Pt/Al_2O_3$  (Pt100A), se detectaron tres picos de reducción con máximos en 115, 270 y 430 °C (Figura 10). El primer pico de  $H_2$  a 115°C correspondió a la reducción de  $PtO_2$  másico débilmente enlazado al soporte [32,33].

El segundo pico de reducción con un máximo en 245 °C, ha sido atribuido a la reducción de un compuesto de oxiclorado de platino del tipo  $[Pt(OH)_xCl_y]_s$  cuando el catalizador ha sido calcinado a 300°C [32], o también a otro oxiclورو complejo de Pt del tipo  $[PtO_xCl_y]_s$  que aparece a 290°C, siempre que se calcine la muestra a 600°C [33].



**FIGURE 10.** TPR de los catalizadores 0.05Pt/ $SiO_2-Al_2O_3-WO_x$  y consumo de  $H_2$  del TPR de los catalizadores (gráfica del recuadro superior): (a) Pt100A, (b) Pt25SA-0.5W, (c) Pt25SA-1W, (d) Pt25SA-2W y (e) Pt25SA-4W reducidos a 800 °C.

El tercer pico a 430 °C corresponde a una especie de Pt fuertemente enlazada al soporte. Este pico podría estar relacionado a la formación de otro complejo del tipo  $PtO_xCl_z$ . Cuando se impregna el  $H_2PtCl_6$  en  $SiO_2$ , se encuentran tres picos debidas a compuestos clorados de Pt, siendo el más alto a 452°C.

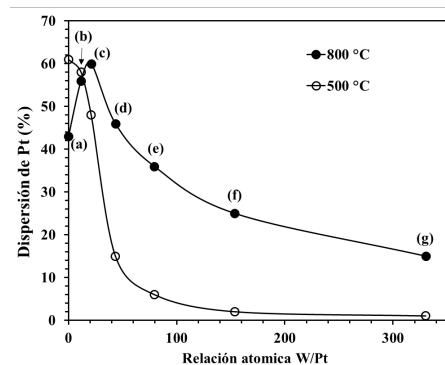
La adición de óxidos de W en los catalizadores (Figura 10b-e) no modificó la temperatura de reducción observada en el catalizador de Pt sin W; sin embargo se observó una disminución del consumo de  $H_2$  conforme aumento la concentración de W (Figura 10).

### 3.7. Dispersión de las muestras Pt25SA- $WO_x$

La dispersión de Pt de los catalizadores que solo fueron reducidos a 500 °C disminuyó conforme aumenta la relación W/Pt (Figura 11). El catalizador Pt100A reducido a 500°C mostro una dispersión de 61%, sin embargo cuando se adicionan pequeñas cantidades de W (0.5 o 1%) la dispersión bajo a 58 y 48%, respectivamente.

La dispersión de Pt fue diferente cuando se redujo en  $H_2$  a 800°C. La dispersión del catalizador de Pt100A ( $W/Pt=0$ ) disminuyó de 61 a 43%, sugiriendo que las partículas de Pt se sinterizaron. Este comportamiento se invirtió en el caso de los catalizadores de bajo contenido de W ( $W/Pt=11.6$  y 21) que mostraron dispersiones de 56 y 60% respectivamente, es decir dispersiones mayores que la dispersión del catalizador de Pt (43%) sin W, lo cual nos sugiere que la presencia del W a bajas concentraciones (de 0.5, 1 y 2 %W) se desempeña como un promotor estructural o de estabilización térmica, cuando se reduce en  $H_2$  a alta temperatura (800 °C).

El efecto estabilizador de los  $WO_x$  sobre los cristales de Pt se observó principalmente a bajos contenidos de W (0.5 y 1%wtW), sin embargo cuando la concentración aumenta a más de 2%wtW el efecto es inverso, es decir la dispersión disminuye.



**FIGURA 11.** Efecto de la relación atómica W/Pt sobre la dispersión de Pt de los catalizadores: (a) Pt100A, (b) Pt25SA-0.5W, (c) Pt25SA-1W, (d) Pt25SA-2W, (e) Pt25SA-4W, (f) Pt25SA-8W, (g) Pt25SA-16W reducidos a 500 °C y 800 °C.

### 3.8. Combustión de CO

La conversión de CO siguió un proceso típico de light-off durante la combustión sobre los sitios activos de Pt (Figura 12). La conversión del CO en ausencia de Pt (muestra 100A), no fue significativa hasta 350 °C.

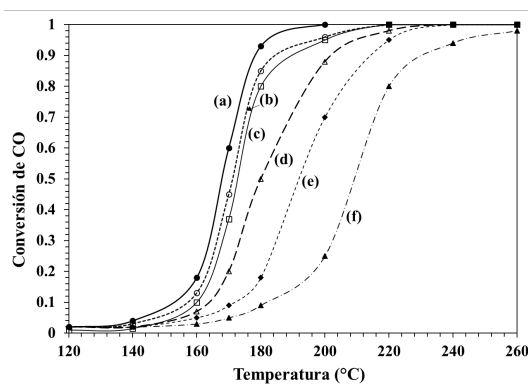
El efecto más marcado en la combustión de CO está relacionado a la fase metálica de Pt obtenida después de la reducción a 800 °C, es decir la dispersión de Pt mostro un fuerte efecto en la conversión, derivado de la presencia de los óxidos de W a baja concentración (0.5 y 1%wtW). Los





catalizadores Pt25SA-0.5W y Pt25SA-1W mostraron mayor actividad catalítica que el catalizador de Pt sin W (Pt100A), debido a que mostraron temperaturas más bajas a conversiones de 10, 50 y 90% (Tabla 8). A una conversión de 50%, las temperaturas de los catalizadores Pt25SA-0.5W y Pt25SA-1W fueron 170 °C y 168 °C respectivamente. Estas temperaturas fueron menores que 172 °C que corresponde a la temperatura del catalizador Pt100A.

En todos los demás catalizadores con mayor concentración de W, se observan temperaturas más altas, debido a menores dispersiones de Pt, con lo cual podemos ordenar los catalizadores en función de su mejor desempeño como sigue: Pt25SA-1W > Pt25SA-0.5W > Pt100A > Pt25SA-2W > Pt25SA-4W > Pt25SA-8W. Se observa un efecto estabilizador de los óxidos de W sobre el Pt, en los catalizadores reducidos a 800 °C, con baja concentración de W.



**FIGURE 12.** Conversión de CO en función de la temperatura de reacción de los catalizadores: (a) Pt25SA-0.5W, (b) Pt25SA-1W, (c) Pt100A, (d) Pt25SA-2W, (e) Pt25SA-4W and (f) Pt25SA-8W.

**TABLA 8.** Temperaturas de combustión de CO a conversiones del 10% ( $T_{10}$ ), 50% ( $T_{50}$ ) y 90% ( $T_{90}$ ) para los catalizadores preparados de Pt25SA-WOx con 500 ppm de Pt en forma de microesferas.

Catalyst	$T_{10}$ (°C)	$T_{50}$ (°C)	$T_{90}$ (°C)
Pt100A	160	172	190
Pt25SA-0.5W	152	168	179
Pt25SA-1W	157	171	185
Pt25SA-2W	164	180	201
Pt25SA-4W	171	192	215
Pt25SA-8W	182	210	230

## 4. CONCLUSIONES

Se desarrolló un catalizador de 0.05%wtPt soportado en microesferas de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WOx para la combustión de CO y que a una temperatura de 168 °C alcanza una conversión del 50% y a 179 °C una conversión de 90%.

Se encontró que la adición de pequeñas concentraciones de W (<1wt%W) al soporte de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produce una

superficie estabilizada cuando el catalizador es sometido a reducción o calcinación a altas temperaturas (800 °C)

Se encontró que una relación de 25wt% de SiO<sub>2</sub> y 75wt% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se pueden producir esferas de alta resistencia mecánica, que pueden ser resistentes a la ruptura.

Para estudiar la formación de microesferas de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WOx de un diámetro específico (20- 180 μm), se utilizó un disco de atomización de alabes rectangulares rectos (DAR) y un disco de atomización de alabes rectangulares curvos (DAC). La geometría de los alabes en el disco afectó la morfología de las partículas obtenidas. El incremento de la velocidad de rotación de los discos, incrementó la densidad aparente y ligeramente el área específica; sin embargo, disminuyó el tamaño máximo de partícula y el diámetro promedio Sauter de partícula en las microesferas de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A partir de los estudios de TPR, dispersión de Pt y área específica BET es posible tener partículas de Pt estabilizadas térmicamente por la presencia de WOx superficiales. La reducción de los oxiclوروcomplejos de Pt [PtOxCly] a Pt<sup>0</sup> se logra hasta temperaturas de 800 °C.

## REFERENCIAS

- [1]. Sadeghbeigi, R. *Fluid Catalytic Cracking Handbook*, 3rd ed.; Butterworth-Heinemann: Waltham, MA, USA, 2012; pp. 117–123.
- [2]. Moreno-Montiel, N. Modelamiento de un Reactor de Microactividad para la Evaluación de Catalizadores del Proceso de Desintegración Catalítica: Modelos de Desintegración y Desactivación. Ph.D. Thesis, Metropolitan Autonomous University-Iztapalapa, CDMX, 2004.
- [3]. Vaarkamp, M.; Matheson-Stockwell, D. CO Oxidation Promoters for Use in FCC Processes. U.S. Patent 7,959,792, Jun 14, 2011.
- [4]. Melloa, F.L.; Gobbo, R.; Moure, G.T.; Miracca, I. Oxy-Combustion Technology Development for Fluid Catalytic Crackers (FCC) – Large Pilot Scale Demonstration. *Energy Procedia* **2013**, *37*, 7815–7824.
- [5]. Chiranjeevi, T.; Ravichander, N.; Gokak, D. T.; Ravikumar, V.; Choudary, N. V. The Selection of Fluid Catalytic Cracking Catalysts and Additives: The Significance of Attrition Studies. *Petrol. Sci. and Technol.* **2014**, *32*, 470–478.
- [6]. Carvalho, M.C.N.A.; Morgado, E.Jr.; Cerqueira, H.S.; Resende, N.S.; Schmal, M. Behavior of Fresh and Deactivated Combustion Promoter Additives. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 3133–3136.
- [7]. Blanton, W.A.Jr. NOx Control in Platinum-Promoted Complete Combustion Cracking Catalyst Regeneration. U.S. Patent 4,290,878, Sep 22, 1981.
- [8]. Cheng, W.C.; Kim, G.; Peters, A.W.; Zhao, X.; Rajagopalan, K.; Ziebarth, M.S.; Pereira, C.J.





- Environmental Fluid Catalytic Cracking Technology. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1998**, 40:1-2, 39–79.
- [9]. Venuto, P.B.; Habib, E.T.Jr. *Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts*; Marcel Dekker, Inc.: New York, USA, 1979; pp. 47–132.
- [10]. Kennedy, J.V.; Dight, L.B. Catalytic Cracking. U.S. Patent 4,214,978, Jul 29, 1980.
- [11]. Fraenkel, D.; Moselle, I.L. CO Oxidation Promoter and Use thereof for Catalytic Cracking. U.S. Patent 5,565,399, Oct 15, 1996.
- [12]. Child, J.E. NOx Control in Fluidized Bed Combustion. U.S. Patent 4,812,431, Mar 14, 1989.
- [13]. Avidan, A.A. Circulating Fluid Bed Combustion with CO Combustion Promoter and Reduced Combustion Air. U.S. Patent 4,927,348, May 22, 1990.
- [14]. Chester, W.A. CO Combustion Promoters: Past and Present. In *Fluid Catalytic Cracking VII: Materials, Methods and Process Innovations*, 1st ed.; Ocelli, M.L., Eds.; Elsevier Science & Technology: Oxford, United Kingdom, 2007; Volume 166, pp. 67–77.
- [15]. Silverman, L.D.; Speronello, B.K. Catalytic Cracking with Mullite Composition Promoted Combustion of Carbon Monoxide. U.S. Patent 4,608,357, Aug 26, 1986.
- [16]. Guisnet, M.; Mignard, S. Fluid Catalytic Cracking: Process, Catalyst and Chemistry. *Actual. Chim.* **2000**, 2, 14–22.
- [17]. Passos, M.L.; Birchal, V.S. Manipulating Physical Properties of Powder. In *Spray Drying Technology*, 1st ed.; Woo, M.W.; Mujumdar, A.S.; Daud, W.R.W., Singapore, 2010; Volume 1, pp. 37–60.
- [18]. Masters, K. *Spray Drying Handbook*, 5th ed.; Longman Scientific & Technical: London, England, 1991.
- [19]. Anandharamakrishnan, C.; Ishwarya, S.P. *Spray Drying Techniques for Food Ingredient Encapsulation*, 1st ed.; John Wiley & Sons: Chicago, IL, USA, 2015; pp. 1–36.
- [20]. Filková, I.; Huang, L.X.; Mujumdar, A.S. Industrial Spray Drying Systems. In *Handbook of Industrial Drying*, 4th ed.; Mujumdar, A. S.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2014; Volume 10, pp. 216–256.
- [21]. Moyers, C.G.; Baldwin, G.W. Psychrometry, Evaporative Cooling, and Solids Drying. In *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th ed.; Perry, R. H.; Green, D. W.; McGraw-Hill: New York, USA, 1997; Volume 7, pp. 12-1–12-90.
- [22]. Lefebvre, A. H.; McDonell, V.G. *Atomization and Sprays*, 2nd Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2017; pp. 55–70.
- [23]. Contreras, J.L.; Fuentes, G.A.; García, L.A.; Salmones, J.; Zeifert, B. WOX Effect on the Catalytic Properties of Pt Particles on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Alloys Compd.* **2009**, 483, 450–452.
- [24]. Trunov, M.A.; Schoenit, M.; Zhu, X.; Dreizin, E.L. Effect of Polymorphic Phase Transformations in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Film on Oxidation Kinetics of Aluminum Powders. *Combust. Flame* **2005**, 140, 310–318.
- [25]. Ozawa, M.; Hashimoto, K.; Suzuki, S. High-Temperature Structural Change of Catalytic MnOx-LaOx-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powder for Lean-Exhaust NOx Removal Treatment. *J. Mater. Sci.* **2001**, 36, 1401–1405.
- [26]. Wicksheim, K.A.; Korpi, G. K. Interpretation of the Infrared Spectrum of Boehmite. *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 579–583.
- [27]. Sun, J.; Xu, Z.; Li, W.; Shen, X. (2017). Effect of Nano-SiO<sub>2</sub> on the Early Hydration of Alite-Sulphoaluminate Cement. *Nanomaterials* **2017**, 7, 102.
- [28]. Diaz, C.; Valenzuela, M.L.; Cifuentes-Vaca, O.; Segovia, M.; Laguna-Bercero, M.A. Incorporation of NiO into SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Na<sub>4.2</sub>Ca<sub>2.8</sub>(Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>) Matrices: Medium Effect on the Optical Properties and Catalytic Degradation of Methylene Blue. *Nanomaterials* **2020**, 10, 2470.
- [29]. Sonwane, C.G.; Ludovice, P.J. A Note on Micro- and Mesopores in the Walls of SBA-15 and Hysteresis of Adsorption Isotherms. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2005**, 238, 135–137.
- [30]. Esparza, J.M.; Ojeda, M.L.; Campero, A.; Hernández, G.; Felipe, C.; Asomoza, M.; Cordero, S.; Kornhauser, I.; Rojas, F. Development and Sorption Characterization of some Model Mesoporous and Microporous Silica Adsorbents. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2005**, 228, 97–110.
- [31]. Brunauer, S. *The Adsorption of Gases and Vapours*; Oxford University Press: London, England, 1944.
- [32]. Yao, H.C.; Sieg, M.; Plummer, Jr. H. K. Surface interactions in the Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *J. Catal.* **1979**, 59, 365–374.
- [33]. Lieske, H.; Lietz, G.; Spindler, H.; Völter, J. Reactions of Platinum in Oxygen- and Hydrogen-Treated Ptγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: I. Temperature-Programmed Reduction, Adsorption, and Redispersion of Platinum. *J. Catal.* **1983**, 81, 8–16.



**Arturo Pallares García**, es alumno del Posgrado en Ingeniería de Procesos de la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Ha desarrollado sus estudios en el diseño, construcción y operación de secadores por aspersión para la síntesis de microesferas como soporte del promotor de combustión de CO empleados para la regeneración de catalizadores de las plantas de cracking catalítico (FCC). En los estudios de maestría ha trabajado en el proyecto de investigación sobre la digestión anaerobia de vinazas del tequila. Tiene más de 20 trabajos en publicados en congresos nacionales e internacionales. Tiene el grado de Maestro en Ingeniería de Procesos por la UAM-Azcapotzalco (México) y actualmente está terminando su tesis doctoral en la misma institución. En esta foto, aparece en el centro (5° de izquierda a





---

derecha), los demás colegas forman parte del Laboratorio de Catálisis del Departamento de Energía de la UAM-Azcapotzalco.





## Obtención de monolitos de cordierita utilizando una matriz impresa en 3D

J. EDUARDO ESTRADA PÉREZ<sup>\*1</sup>, JOSÉ LUÍS CONTRERAS L.<sup>1</sup>, JENNIPHER PÉREZ CABRERA<sup>1</sup>,  
ZEFERINO DAMIÁN NORIEGA<sup>1</sup> NAOMI N. GONZÁLEZ HERNÁNDEZ<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Av. Sn. Pablo 180, Col. Reynosa, Ciudad de México, C. P. 02200, México.

\*Eduardo.estrada2307@gmail.com: Autor de Correspondencia: Jesús Eduardo Estrada Pérez

“Este trabajo fue financiado por la Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco.

**RESUMEN** En este trabajo se llevó a cabo la extrusión de monolitos de cordierita ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) utilizando una extrusora de tipo pistón con un embolo de 50.8mm y un dado de 124 celdas por pulgada cuadrada (cpsi) y 101 orificios diseñado e impreso mediante una impresora 3D.

La composición de los óxidos precursores utilizados en la preparación de cordierita fueron obtenidos a partir de una mezcla de los geles precursores de cada óxido utilizando  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  para  $\text{MgO}$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})$  para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  para  $\text{SiO}_2$  con la siguiente composición 11-13 %wt de  $\text{MgO}$ , 46-47 %wt de  $\text{SiO}_2$  y 34-36 %wt de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a esta mezcla se le adicionaron Metilcelulosa (MC) y Carboximetilcelulosa (CMC) como agentes plastificantes variando el porcentaje de los agentes plastificantes entre 1-7%wt, con el objetivo de obtener una pasta adecuada para ser extruida.

**PALABRAS CLAVE:** Cordierita, monolitos, diseño, impresión 3D, extrusora.

### 1. INTRODUCCIÓN

Los monolitos catalíticos, también conocidos como catalizadores estructurados son utilizados comúnmente en la industria como adsorbentes de agentes contaminantes presentes en un fluido líquido o gaseoso con el objetivo de reducir la concentración de algún compuesto nocivo antes de ser descargado al ambiente, los monolitos pueden ser utilizados en fuentes fijas como en el tratamiento de efluentes líquidos o gaseosos y como fuentes móviles como los convertidores catalíticos de los autos. Algunas de las aplicaciones medioambientales como en la reducción de agentes contaminantes como  $\text{NO}_x$  y  $\text{CO}$ <sup>[1]</sup>.

Estos cuerpos cerámicos están compuestos de una mezcla de sustancias heterogéneas las cuales requieren la adición de

una cierta cantidad de agua para adquirir la forma deseada, la cual depende de distintos factores como el tamaño y forma del grano, influencia de la deformación plástica, proporción de sólidos y fase líquida (agua), tasa de deformación y compactación. La adición de la fase líquida se encuentra en el intervalo de 2 al 35 %wt dependiendo del proceso que se desea emplear para dar la forma deseada al cerámico<sup>[2]</sup>. Es importante definir el porcentaje de la fase líquida debido a que si se considera fuera de este puede ocurrir alguna deformación o incluso la imposibilidad de ser extruido.

### 2. MATERIALES Y METODOS

#### 2.1. Preparación de las muestras para extrusión.

Se realizaron 8 muestras de cordierita evaluando diferentes composiciones (ver Tabla 1) para lograr ser extruidas, donde la principal característica a ser evaluada fue realizando un análisis por método de reometría para verificar la fluidez del material.

Tabla 1. Composición de las muestras preparadas.

Muestra	% peso						
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{MgO}$	CMC	MC	PAG	Glicerina
1	34-36	46-49	11-13	1.5	-	5	2.76
2	34-36	46-49	11-13	3.0	-	5	2.76
3	34-36	46-49	11-13	4.5	-	5	2.76
4	34-36	46-49	11-13	-	1.5	5	2.76
5	34-36	46-49	11-13	-	3.0	5	2.76
6	34-36	46-49	11-13	-	4.5	5	2.76
7	34-36	46-49	11-13	-	-	5	2.76
8	34-36	46-49	11-13	-	-	5	2.76



## 2.2.- Diseño de un dado para el proceso de extrusión.

Se realizó el diseño de un dado para el proceso de extrusión con una densidad de 124 celdas por pulgada cuadrada (cps) y 101 orificios para ser utilizado como matriz de moldeo (Figura 1 – 2).

El proceso de extrusión se llevó a cabo mediante una extrusora de tipo pistón la cual cuenta con un embolo de 2 in de diámetro y el dado diseñado fue impreso en 3D, en un polímero tipo de PLA.

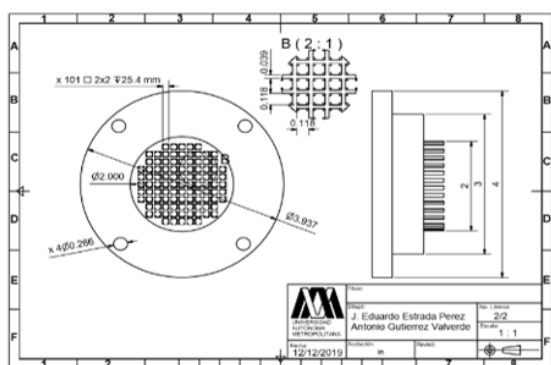


Figura 1. Detalle vista superior (124 cps).

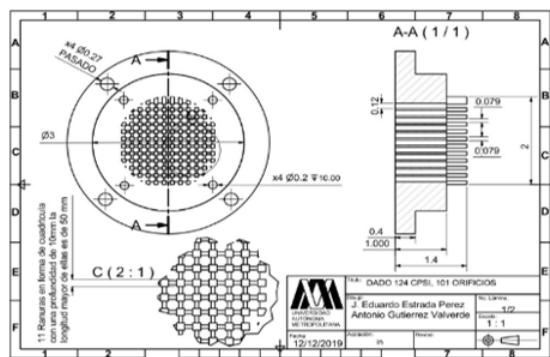


Figura 2. Diseño vista inferior (101 orificios).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSION

### 3.1. Rehometría.

Se realizó el análisis de las ocho muestras en las cuales como se describe en la **Tabla 1**, en los cuales se realiza la modificación de la cantidad de aglutinante, el análisis se llevó a cabo en un reómetro capilar de tipo cono de la marca Aton Paar.

En las figuras 3, 4 y 5 se presentan gráficos de las ocho muestras analizadas en los cuales se observa que al variar la concentración de plastificante MC o CMC los valores obtenidos en los esfuerzos cortantes ( $\tau$ ) disminuyen conforme se incrementa el porcentaje de cada uno de estos.

Se realizaron tres muestras con MC y tres con CMC como agentes plastificantes, donde se modificó la concentración de estos desde 1.5, 3.0 y 4.5 % peso.

En las figuras 3, 4 se observa que al incrementar el porcentaje de dicho plastificante, se observa que dichos esfuerzos disminuyen favoreciendo la fluidez del material. En ambos casos la prueba con 4.5 % peso fue la que presentó los esfuerzos cortantes más bajos en el análisis.

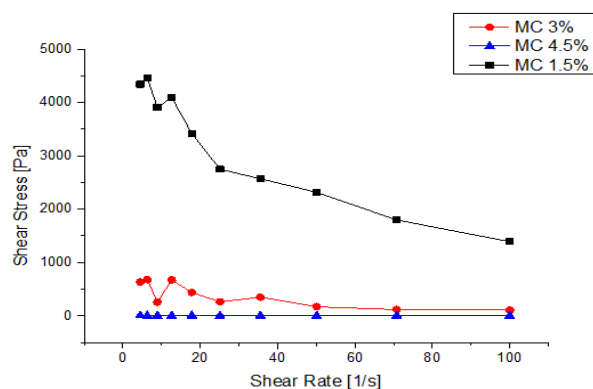


Figura 3. Gráfico de esfuerzo cortante al variar MC.

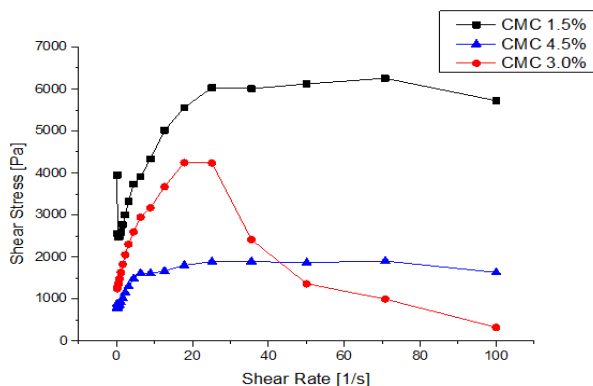


Figura 4. Gráfico de esfuerzo cortante con CMC.

Se realizaron dos pruebas, donde se evalúa la primera muestra considerada como **blanca**, donde no se incluye más que el material de partida. Se toma como valor de referencia para evaluar la agregación de un plastificante.



La segunda muestra incluye los aditivos como son, lubricantes y aglutinante, se usa para la comparación de los demás elementos de la mezcla.

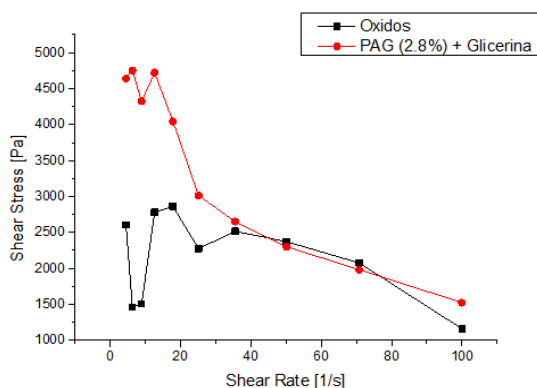


Figura 5. Gráfico de esfuerzo cortante de la muestra sin plastificante.

### 3.2. Extruidos

En las figuras 6, 7, 8 y 9 se observan los monolitos obtenidos, las muestras 7 y 8 no fueron posibles de moldear debido a sus características.

Se han seleccionado las muestras 3 y 6 como las que presentan las mejores condiciones de extracción.

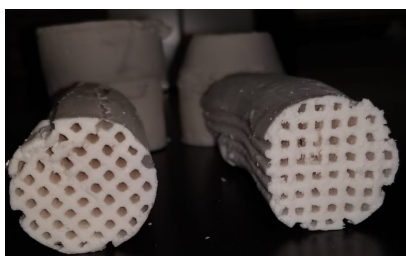


Figura 6. Monolito obtenido muestra 2, MC al 3 %.

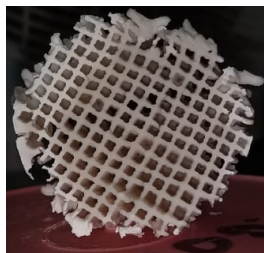


Figura 7. Monolito obtenido muestra 5, CMC al 3%.

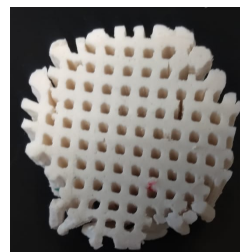


Figura 8. Monolito obtenido muestra 3. MC al 4-5%.

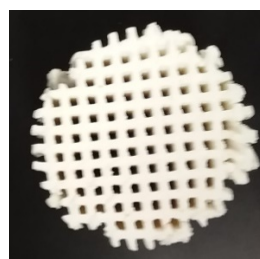


Figura 9. Monolito obtenido muestra 6, CMC al 4.5%.

La obtención de un monolito cerámico mediante una extrusora tipo pistón, se ve favorecida al agregar un plastificante como CM o CMC, para los cuales se encontró que el mejor porcentaje a utilizar es al 4.5 % wt en ambos plastificantes. Los esfuerzos cortantes disminuyen al modificar la concentración en los plastificantes empleados, tal como se representa en los gráficos 1, 2 y 3. El porcentaje de agua utilizada es entre el 30-40 % wt observándose que estos contenidos fueron importantes para lograr que el monolito conserve su forma después de ser extruido. De los gráficos 1 y 2, podemos garantizar que la MC es el mejor plastificante al ser los valores de esfuerzos cortantes más bajos en comparación de la muestra de CMC que contiene el mismo porcentaje de plastificante.

## 4. CONCLUSIONES

La obtención de un monolito cerámico mediante una extrusora tipo pistón, se ve favorecida al agregar un plastificante como CM o CMC, para los cuales se encontró que el mejor porcentaje a utilizar es al 7 %wt de ambos plastificantes. La fluidez de la pasta depende del porcentaje de plastificante y el porcentaje de agua utilizada (30-40%wt) observándose que estos contenidos fueron



importantes para lograr que el monolito conserve su forma después de ser extruido.

El costo de fabricación de un dado impreso en 3D empleando PLA (ácido poliláctico) como material de soporte ronda en los \$150.00 MXN, considerando el consumo eléctrico, esta técnica de fabricación reduce el costo considerablemente en comparación al maquinado en acero inoxidable 304 mediante la técnica de Electroerosión por hilo de un dado como se muestra en la figura 1 y 2, que tiene un costo entre los \$10,000 00 – 15,000.00 MXN.

Debido a lo anterior podemos concluir que mediante la técnica de impresión 3D es posible obtener un dado que es funcional para la obtención de monolitos de cordierita abatiendo el costo de fabricación con el mismo beneficio.

---

## 5. REFERENCIAS

- [1] Diseño y construcción de una prensa para la fabricación de monolitos de hasta 50mm de alto. Manuel Oswaldo Recalde. Mayo 2010. Quito, Ecuador.
- [2] Extrusión in ceramics. Frank Händle, ECT GmbH. Kisslingweg 10. 75417, Ed. Springer Mühlacker, Germany. Septiembre 1965.
- [3] Diseño, construcción y evaluación de un dado de extrusión para fabricar monolitos cerámicos de cordierita. Daniel Herrera T., Aaron Ivan Luna R. CDMX, 2018. Mexico.





## Efecto de la relación C/N del medio de cultivo sobre la producción de lípidos de *Rhizopus oryzae*

ESTEFANÍA PATRICIA MARÍN-SAAVEDRA<sup>1</sup>, ARACELI TOMASINI-CAMPOCOSIO<sup>2</sup>,  
HÉCTOR HUGO LEÓN-SANTIESTEBAN<sup>3</sup>

<sup>1,3</sup> Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana, Av. San Pablo No. 180 Col. Reynosa Tamaulipas, Alcaldía Azcapotzalco, CDMX, C.P. 02200, México

<sup>2</sup> Departamento de Biotecnología, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, 09340, Col. Vicentina, Alcaldía Iztapalapa, CDMX, México

Autor de Correspondencia: Héctor Hugo León-Santiesteban (e-mail: hels@azc.uam.mx).

### RESUMEN

Los microorganismos oleaginosos tienen la capacidad de producir alto contenido de lípidos intracelulares. Aumentar dicho contenido de lípidos mejora la calidad de la biomasa, ya que ésta puede ser utilizada como materia prima para la producción de biocombustibles. Se ha demostrado que la capacidad de los microorganismos oleaginosos para acumular lípidos depende, principalmente, de la relación molar carbono-nitrógeno (C/N) del medio de cultivo y del tiempo de incubación. En el presente proyecto de investigación se evaluó la capacidad del hongo filamentoso *Rhizopus oryzae* para producir lípidos intracelulares en un medio de cultivo con una relación C/N=50, en condiciones fermentativas, en dos diferentes tiempos de incubación, 3 y 6 días. La presencia de lípidos en las biomásas fúngicas se determinó por Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR). Las bandas localizadas a 2955, 2924, 2854, 1743, 1025 cm<sup>-1</sup> fueron adjudicadas a los grupos funcionales correspondientes a estiramientos de enlaces C-H de grupos CH<sub>3</sub>, grupos CH<sub>2</sub>, tensión de enlace C=O y P=O de grupos carbonilos y fosfatos, respectivamente. Estos grupos funcionales están relacionados con los lípidos. La biomasa de *R. oryzae* con mayor contenido de lípidos intracelulares fue la producida con una C/N=50 y 6 días de incubación, mostrando un contenido de lípidos del 32.3 ± 0.29%. La producción de lípidos intracelulares posiblemente está relacionada por el agotamiento de la fuente de nitrógeno durante el crecimiento del hongo, ya que puede estar estrechamente relacionada a la actividad de la enzima AMP desaminasa, la cual impulsa la producción de NH<sub>3</sub><sup>+</sup> y la actividad de ATP citrato liasa. Enzima que genera Acetil-CoA; una molécula precursora de la síntesis de ácidos grasos.

**PALABRAS CLAVE:** *Rhizopus oryzae*, relación C/N, Lípidos intracelulares, FT-IR.

### 1. Introducción

Los microorganismos oleaginosos son aquellos capaces de producir más de 20% de contenido de lípidos en su biomasa seca [1]. Los principales factores que influyen en el contenido de lípidos en microorganismos son: el tipo y la composición del medio de cultivo, el tipo de cepa microbiana, los requerimientos de oxígeno, el rendimiento celular y las modificaciones genéticas realizadas a las cepas silvestres [2]. La composición del medio de cultivo es la alternativa más viable para cambiar la producción de lípidos fúngicos, debido a los bajos costos de producción. Los hongos filamentosos oleaginosos, acumulan altas cantidades de lípidos en forma de triacilglicéridos [3]. Dependiendo del hongo, los lípidos tendrán diferente composición; los *Mucorales* (al cual pertenece *Rhizopus oryzae*), produce ácidos grasos poliinsaturados (PUFAs), hasta longitudes de C18 con triple enlace. Se ha encontrado una abundancia mayor de estos ácidos grasos en los hongos mesófilos de este orden [4].

En múltiples estudios se ha demostrado que las condiciones de cultivo anaerobias son las óptimas en cuanto a la producción de lípidos en *Mucorales* [5, 6]. El tiempo de cultivo también es un parámetro importante, debido a que la acumulación de lípidos comienza después del agotamiento del nitrógeno. No obstante, tiempos de cultivos prolongados podrían ocasionar el agotamiento de los lípidos, ya que éstos serían utilizados como una fuente de carbono alternativa por los microorganismos [7]. En la producción de lípidos por hongos filamentosos, el nitrógeno inorgánico como el amoníaco (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), es la principal fuente de nitrógeno utilizada. Sin embargo, existen algunos hongos que pueden





utilizan aminoácidos o urea como fuente de nitrógeno. El extracto de levadura es una rica fuente orgánica de nitrógeno, pero además aporta fósforo, así como una amplia gama de otros macro y micronutrientes. El extracto de levadura se varía en el medio de cultivo para modificar la relación C/N [3]. La principal fuente de carbono y energía para la producción de lípidos por hongos es la glucosa [8, 4].

El medio de cultivo para la producción de lípidos se formula de manera que el suministro de nitrógeno sea limitante para el crecimiento. Después de su agotamiento, las células no se multiplican, pero éstas siguen asimilando glucosa, canalizándola hacia la síntesis de lípidos y así almacenándolos en su interior, siendo el tiempo de incubación un elemento esencial para observar este fenómeno [9]. El nitrógeno es necesario para el crecimiento de las células. En el momento que se agota, se inhibe la actividad de isocitrato deshidrogenasa (ICDH), y el citrato excedente, es transportado desde las mitocondrias al citosol, provocando la producción de acetil-CoA [3]. En general, el proceso bioquímico para la producción de lípidos incluye al acetil-CoA carboxilasa, ATP-citrato liasa (ACL) y a las enzimas málicas, que generan las reservas de precursores necesarios para la síntesis de ácidos grasos [10].

La relación carbono-nitrógeno (C/N), es un valor numérico que representa la proporción (máscica o molar) de estos dos macronutrientes en el medio de cultivo. Modificar la relación C/N del medio de cultivo afectará directamente las diferentes rutas metabólicas de síntesis de lípidos en los microorganismos [3]. En cultivos fúngicos, relaciones C/N bajas son características para favorecer la síntesis de proteínas, mientras que relaciones C/N altas son utilizadas para la producción de lípidos intracelulares [4]. Los hongos crecen en las condiciones óptimas con una proporción C/N=30 [8]. Relaciones C/N superiores a 30 conducen a una gran disminución en la producción de biomasa, pero tienen un efecto en el aumento de la producción de lípidos, ya que solamente un 30% del carbono total se utiliza para el crecimiento [11]. El objetivo del trabajo fue estudiar el efecto de la relación C/N en la producción de lípidos por *R. oryzae*.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1 Microorganismo

El microorganismo modelo para la producción de lípidos intracelulares fue *R. oryzae* CDBB-H-1877. El hongo se propaga en agar extracto de malta y se incubo a 30°C hasta su esporulación. Las esporas producidas se concentraron y

contaron de acuerdo con la metodología descrita por León-Santesteban et al., [12].

### 2.2 Medio de cultivo

Para el crecimiento de *R. oryzae* y producción de lípidos intracelulares se utilizó un medio de cultivo definido con una relación C/N=50. El cálculo del valor de la relación C/N de las biomásas, se obtuvo a partir de los moles de carbono totales y nitrógeno totales, de cada sustancia utilizada para la composición del medio de cultivo, el cual contenía por litro: 30g de glucosa, 1.62g de extracto de levadura, 0.15 g de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0.5 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , 0.5 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . El pH del medio se ajustó a un valor de 5.3. El medio de cultivo se esterilizó a 121°C durante 15 minutos antes de su uso.

### 2.2 Fermentación

La producción de lípidos por *R. oryzae* se realizó en matraces Erlenmeyer de 1 L que contenían 700 ml de medio de cultivo con una C/N=50. El medio de cultivo se inoculó con  $1 \times 10^6$  esporas  $\text{mL}^{-1}$  y se mantuvo en incubación a 30°C y 200 rpm. Los tiempos de incubación fueron 3 y 6 días. Terminados los pedidos de incubación, las biomásas generadas se recuperaron por filtración, se lavaron con agua destilada, y se secaron a 60 °C durante 1 día. Las biomásas secas se molieron con un mortero, se tamizaron a través de una malla n°50 (0,297 mm) y se secaron nuevamente pero ahora a 30°C durante 2 días. Finalmente, las biomásas pulverizadas se llevaron a temperatura constante y se almacenaron hasta su análisis. Como control se utilizó una biomasa de *R. oryzae* producida con una relación C/N de 24.2 [12].

### 2.3 Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier

Las biomásas de *R. oryzae* se caracterizaron por medio de Espectrofotometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR). Se identificaron principalmente los grupos funcionales relacionados con los lípidos intracelulares producido durante las fermentaciones. Los espectros fueron un promedio 16 barridos en la región de 0 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , a una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.4 Extracción de lípidos

Los lípidos producidos por las biomásas fúngicas se extrajeron con una mezcla hexano-acetona (1:1) a 110 °C durante 20 minutos en un Multiwave 5000, siguiendo el





método 3546 SW-846 [13], y se concentraron en un sistema de evaporación con bloque caliente a 100°C en un Multicube 48, y se estimaron por gravimetría. El contenido de lípidos en las biomásas se expresó en términos porcentuales (masa lípidos/masa biomasa seca\*100).

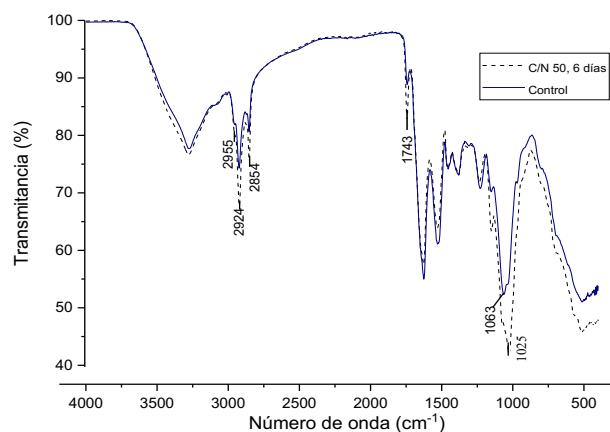
## 2.5 Análisis estadístico

Todos los experimentos fueron realizados por duplicado y los datos de producción de lípidos se reportaron como valores promedio. Para identificar las diferencias significativas entre los lípidos producidos en los diferentes tratamientos se utilizó un diseño completamente al azar de un solo factor con un análisis post hoc de HDS de Tukey ( $\alpha = 0.05$ ). Los cálculos estadísticos se realizaron en el software IBM SPSS Statistics 19.0.

## 3. Resultados y discusión

### 3.1 Caracterización de la biomasa de *R. oryzae*

Los espectros infrarrojos de la biomasa de *R. oryzae* producida en ausencia (control) y presencia de limitación de nitrógeno (C/N=50, 6 días de incubación) se muestran en la figura 1.



**FIGURA 1.** Espectro infrarrojo de la biomasa de *R. oryzae*. Biomasa control (—); Biomasa producida con una C/N = 50 con 6 día de incubación (---).

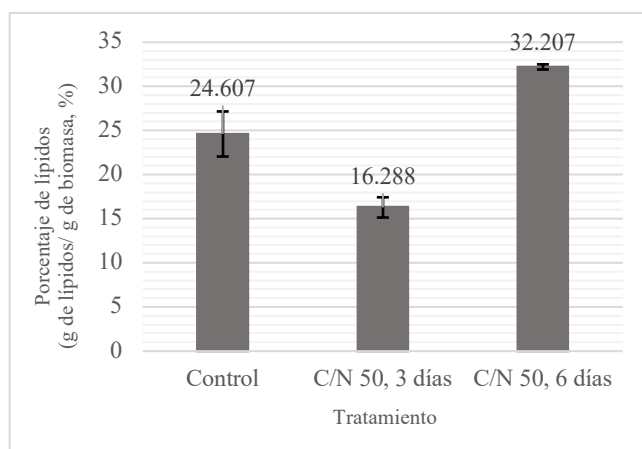
Como se puede apreciar en la figura 1, las bandas características de los grupos funcionales relacionadas con lípidos se distinguen claramente tanto en la biomasa control como en la producida con una C/N=50. Sin embargo, la intensidad de las bandas en la biomasa producida con limitación de nitrógeno fue superior en comparación con las bandas obtenidas en la biomasa control. Esto indica, de forma

cualitativa, que la biomasa producida con una C/N=50 y un tiempo de incubación de 6 días contiene una mayor proporción de lípidos intracelulares.

De acuerdo con Barraza-Garza et al., [14], bandas cercanas a 2954  $\text{cm}^{-1}$ , 2924  $\text{cm}^{-1}$  y 2853  $\text{cm}^{-1}$  son representativas de tensión asimétrica de  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  y tensión simétrica del enlace  $\text{CH}_2$  en ésteres de lípidos, respectivamente. Bandas estrechas entre 1740  $\text{cm}^{-1}$  y 1743  $\text{cm}^{-1}$  son relacionadas al enlace  $\text{C=O}$  de ésteres lipídicos, aunque también se han atribuido al enlace carbonilo de ácidos nucleicos [14]. Grupos fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) presentes en los ácidos nucleicos y en los fosfolípidos se han observado en bandas estrechas e intensas en una región de 1025  $\text{cm}^{-1}$  y 1063  $\text{cm}^{-1}$ . Bandas cercanas a 1063  $\text{cm}^{-1}$  también han sido atribuidas al enlace  $\text{C=O}$  de ésteres lipídicos [14].

### 3.2 Producción de lípidos intracelulares

El contenido de lípidos intracelulares producidos por *R. oryzae* en un medio de cultivo con una C/N=50 a diferentes tiempos de incubación se muestra en la figura 2.



**FIGURA 2.** Porcentajes de lípidos cuantificados en los diferentes tratamientos. Las barras de error simbolizan los intervalos de confianza evaluados con un  $\alpha = 0.05$ .

El análisis de varianza (ANOVA) del diseño experimental y la prueba de comparación múltiple de HDS de Tukey indicaron que los lípidos producidos en las tres condiciones experimentales son estadísticamente diferentes entre sí ( $p\text{-valor} < 0.005$ ). En los cultivos control, la biomasa de *R. oryzae* produjo  $24.607 \pm 2.556\%$  de lípidos. En cambio, en los cultivos con una C/N=50, el contenido de lípidos fue de  $16.289 \pm 1.148\%$  y  $32.207 \pm 0.293\%$  para 3 y 6 días de incubación, respectivamente. Se tiene una confianza del 95% de que el valor promedio del porcentaje de lípidos







intracelulares en la biomasa de *R. oryzae* se encontrará entre 29.578% y 34.856%, para las condiciones de cultivo con una C/N=50 de 6 días.

De acuerdo con los resultados obtenidos, el agotamiento de la fuente de nitrógeno del medio de cultivo ocurrió hasta los 6 días de incubación, ya que el contenido de lípidos en esta condición de cultivo fue 1.98 veces mayor en comparación al contenido de lípidos cuantificado a tercer día de incubación. El contenido de lípidos en la biomasa control fue 1.31 veces menor en comparación al cuantificado en los cultivos con una C/N=50 y 6 días de incubación.

Autores como Wynn *et al.*, [5], estudiaron el comportamiento enzimático relacionado al aumento de los ácidos grasos en condiciones limitantes de nitrógeno y observaron que la disminución de nitrógeno, desencadenaba una disminución del nivel de adenosina monofosfato (AMP), debido a la actividad de AMP desaminasa, la cual transforma el AMP en monofosfato de inosina (IMP) y  $\text{NH}_3^+$ ; proceso que estabiliza el contenido de nitrógeno en la célula. El cambio en la concentración de AMP a su vez limita la actividad del ciclo de Krebs, disminuyendo la actividad de la enzima ICDH, provocando una acumulación de ácido cítrico. Este último ácido orgánico es convertido por la ATP citrato liasa a Acetil-CoA, molécula precursora de la síntesis de ácidos grasos [15, 5].

## 6. CONCLUSIONES

*R. oryzae* es un hongo filamento cuyo contenido de lípidos intracelulares puede favorecerse en condiciones de cultivo limitantes de nitrógeno, siempre y cuando la edad del cultivo sea avanzada; posiblemente en la etapa estacionaria del crecimiento. La biomasa tendrá mayor porcentaje de lípidos si crecen en un medio de cultivo con una relación C/N inicial de 50 y su tiempo de incubación sea igual a 6 días.

La espectrometría FT-IR, además de ser una herramienta analítica para la identificación de grupos funcionales, permitió identificar cualitativamente las biomásas de *R. oryzae* con alto contenido de lípidos, gracias a un aumento considerable en la intensidad de bandas de algunos grupos funcionales relacionado con lípidos.

Medir durante el transcurso del cultivo el consumo de la fuente de carbono, nitrógeno y la producción de ácido cítrico, aportará la información requerida para conocer el momento del agotamiento de nutrientes, y su relación con la producción de biomasa y lípidos intracelulares.

## REFERENCIAS

- [1]. Ratledge, C. (1991). *Microorganisms for lipids*. Acta Biotechnologica, 11(5), 429-438
- [2]. Faife-Pérez, E., Otero-Rambla, M., & Alvarez-Delgado, A. (2012). *Producción de biodiesel a partir de microorganismos oleaginosos. Una fuente de energía renovable*. ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar, 46(1), 22-32.
- [3]. Dzurendova, S., Zimmermann, B., Tafintseva, V., Kohler, A., Ekeberg, D., & Shapaval, V. (2020). *The influence of phosphorus source and the nature of nitrogen substrate on the biomass production and lipid accumulation in oleaginous Mucoromycota fungi*. Applied Microbiology and Biotechnology, 104(18), 8065-8076.
- [4]. Weete, J. (1974). *Fungal Lipid Biochemistry*. Springer US. Phytochemistry, 14(9), 16-26.
- [5]. Wynn, J. P., Hamid, A. A., Li, Y., & Ratledge, C. (2001). *Biochemical events leading to the diversion of carbon into storage lipids in the oleaginous fungi Mucor circinelloides and Mortierella alpina*. 8.
- [6]. Papanikolaou, S., Galiotou-Panayotou, M., Fakas, S., Komaitis, M., & Aggelis, G. (2007). *Lipid production by oleaginous Mucorales cultivated on renewable carbon sources*. European Journal of Lipid Science and Technology, 109(11), 1060-1070.
- [7]. Papanikolaou, S., & Aggelis, G. (2011). *Lipids of oleaginous yeasts. Part I: Biochemistry of single cell oil production*. European Journal of Lipid Science and Technology, 113(8), 1031-1051.
- [8]. Cepero, M., Restrepo A., Franco, S., Cárdenas, M & Vargas, N. (2012). *Requerimientos físicos de crecimiento. En Biología de hongos* (pp. 40-55). Colombia: Uniandes.
- [9]. Cohen, Z., & Ratledge, C. (2010). *Single Cell Oils: Microbial and Algal Oils* (2.a ed.). Amer Oil Chuñistas Society. Elsevier Inc.
- [10]. Vorapreeda, T., Thammarongtham, C., Cheevadhanarak, S., & Laoteng, K. (2012). *Alternative routes of acetyl-CoA synthesis identified by comparative genomic analysis: Involvement in the lipid production of oleaginous yeast and fungi*. Microbiology, 158(1), 217-228.
- [11]. Immelman, M., du Preez, J. C., & Kilian, S. G. (1997). *Effect of C: N Ratio on Gamma-linolenic Acid Production by Mucor circinelloides Grown on Acetic Acid*. Systematic and Applied Microbiology, 20(1), 158-164.
- [12]. León-Santiesteban, H. H., Wrobel, K., García, L. A., Revah, S., & Tomasini, A. (2014). *Pentachlorophenol Sorption by Rhizopus oryzae ENHE: PH and*





- Temperature Effects*. Water, Air, & Soil Pollution, 225(5), 1947.
- [13]. EPA, U. S. (2007). *Microwave extraction. Method 3546*. The Environmental Protection Agency, EPA. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3546.pdf>
- [14]. Barraza-Garza, G., De La Rosa, L. A., Martínez-Martínez, A., Castillo-Michel, H., Cotte, M., & Alvarez-Parrilla, E. (2013). *La microespectroscopía de infrarrojo con transformada de fourier (FTIRM) en el estudio de sistemas biológicos*. Revista Latinoamericana de Química, 41(3), 125-148.
- [15]. Dzurendova, S., Zimmermann, B., Kohler, A., Tafintseva, V., Slany, O., Certik, M., & Shapaval, V. (2020). *Microcultivation and FTIR spectroscopy-based screening revealed a nutrient-induced co-production of high-value metabolites in oleaginous Mucoromycota fungi*. PLOS ONE, 15(6).



**Estefanía Patricia Marín Saavedra**

Egresada de la Licenciatura en Ingeniería Ambiental en la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, del 2015 al 2021. Nacionalidad Mexicana. Experiencia en el área de concentración de Restauración y Gestión Ambiental. Participación en el Comité Organizador de la 18va Semana del Ambiente y el XIX Foro de Ingeniería Ambiental, así como en la logística del IX Congreso de Docencia e Investigación en Química.





## Evaluación del nexo agua-energía-alimentos para el diseño óptimo de sistemas energéticos en comunidades rurales

ABRIL CASTILLO-MOLAR<sup>1</sup> Y LUIS FABIÁN FUENTES-CORTÉS<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Tecnológico Nacional de México – Instituto Tecnológico de Celaya, Departamento de Ingeniería Química, Guanajuato, 38010, México

Autor de Correspondencia: Luis Fabián Fuentes-Cortés (e-mail: luis\_fuentes@iqcelaya.itc.mx).

**RESUMEN** Se presenta una metodología de diseño óptimo multi-objetivo, basada en creación de subconjuntos de funciones objetivo, para la evaluación de impacto en el nexo agua-energía-alimentos. El modelo de diseño óptimo considera el dimensionamiento y operación de un sistema de suministro de agua y potencia eléctrica basado en fuentes renovables, fotovoltaico y eólico, almacenamiento de energía, utilizando baterías, y bombeo de agua fresca para cubrir las necesidades de una comunidad rural fuera de la red en el estado de Michoacán. Como funciones objetivo de diseño se incluye el costo total anual ( $TAC$ ), la producción de alimentos ( $FP$ ), eficiencia energética del sistema ( $\eta_G$ ) y consumo de agua ( $G$ ) asociados al de suministro de agua y energía. El análisis multi-objetivo considera los conflictos entre el nexo y el desempeño económico del sistema. Las funciones objetivo que consideran el nexo se agrupan para alcanzar un equilibrio entre los impactos locales en uso de agua y uso suelo asociados a nuevas tecnologías y la producción agrícola local y el desempeño energético y económico del sistema. La estrategia basada en subconjuntos de funciones objetivo permite visualizar los conflictos entre múltiples funciones objetivo considerando las sinergias e interrelaciones del nexo agua-energía-alimentos.

**PALABRAS CLAVE:** Sistemas Fotovoltaicos, Generación Eólica, Optimización Multi-Objetivo, Producción de alimentos.

### 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el nexo agua-energía-alimentos (WEF por las siglas en inglés) se ha convertido en un tema habitual en la literatura científica. Uno de los motivos es la promoción

que realizan organizaciones internacionales, como la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO), para el desarrollo de políticas que permitan un desarrollo sustentable, especialmente en países en vías de desarrollo [1].

Esto ha generado una gran variedad de propuestas para abordar el nexo. Una de las más comunes es proponer acoplamientos entre diferentes tecnologías. Los enfoques de modelado han presentado problemas de manejo de recursos hidráulicos [2], interconexiones entre sistemas agrícolas e industriales [3] y análisis de sistemas de producción agrícola [4].

Sin embargo, el simple análisis de interconexiones no es suficiente para el análisis del nexo. Un enfoque integral, acorde con las descripciones de la FAO, implica la identificación de sinergias y conflictos entre los elementos del nexo en el marco del desarrollo sustentable [1].

Se han realizado algunos esfuerzos por desarrollar, desde un punto de vista técnico, herramientas que permitan esta identificación. Por ejemplo, en [5] se presenta un análisis para identificación de sinergias y en [6] se enfocan en determinar límites de operación del sistema y uso de recursos.

Sin embargo, en ambientes de toma de decisión, con participantes que tienen un conocimiento básico del nexo y sobre técnicas de cuantificación de impactos, se requieren estrategias de visualización y análisis que permitan una rápida y eficiente comunicación acerca del desempeño del sistema [7].

Herramientas de visualización, como el frente de Pareto, son comúnmente utilizadas para identificar conflictos entre funciones objetivo. Cuando el número de funciones objetivo aumenta a más de tres, los frentes de Pareto resultan insuficientes para visualizar alternativas en ambientes orientados a diálogo y toma de decisiones [8]. Por lo tanto,



se requieren herramientas que permitan visualizar e identificar sinergias y conflictos en forma ágil y eficiente para identificar soluciones adecuadas, sobre todo en situaciones donde los participantes en la toma de decisiones tienen distintos intereses.

En este trabajo se abordan una propuesta de evaluación del desempeño del nexo considerando el conflicto con el desempeño económico del sistema. Esta evaluación está inspirada en la estrategia de utopía-tracking para encontrar soluciones que compensen entre objetivos en conflicto [9].

En este sentido, la estrategia propuesta considera:

- La creación de subconjuntos de ecuaciones para facilitar la visualización de funciones asociadas por su naturaleza, en este caso los objetivos pertenecientes al nexo.
- Se genera una métrica inspirada en optimización multiobjetivo para la evaluación del nexo en forma cuantitativa.
- Los valores de la métrica, por si mismos, indican valores de sinergia o de conflicto entre funciones objetivo.
- Se abordan en forma directa, como funciones objetivo, los elementos del nexo: Eficiencia energética del sistema, consumo de agua y producción de alimentos.
- Se analiza el cambio en esquemas de producción de alimentos inducido por la introducción de nuevas tecnologías.

Para probar estas ideas, se analiza un modelo para el diseño óptimo de un sistema de suministro de agua y energía en una comunidad rural del estado de Michoacán. Se consideran datos reales de demanda de electricidad, agua caliente y agua fresca para uso doméstico, riego agrícola, radiación solar, velocidad de viento y temperatura ambiente.

El trabajo está organizado de la siguiente manera. Primero se presenta el planteamiento del problema, señalando la estructura tecnológica, las características del modelo y la estrategia multiobjetivo. Después de muestra el modelo de operación del sistema y la formulación de la estrategia multiobjetivo. Finalmente, se presentan los resultados del proceso de optimización y las conclusiones.

## 2. PLANTEAMIENTO DE PROBLEMA

La Figura 1 muestra la estructura tecnológica utilizada para el suministro de agua y energía en la comunidad rural.

El sistema está conformado por paneles fotovoltaicos (PV) y aerogeneradores (WT) para la generación de potencia. Para reducir el desfase entre la demanda y la generación de energía, se utiliza un sistema de batería plomo-ácido (BS). Para el suministro de agua se utiliza un sistema de bombeo (PS) el

cual extrae agua de una fuente local y un tanque de almacenamiento de agua (ST). Para el suministro de agua caliente se utiliza un calentador eléctrico (WH). Los excedentes de extracción de agua se envían a un estanque local que es utilizado para suministrar los requerimientos de agua durante los períodos de escasez y para producción acuícola.

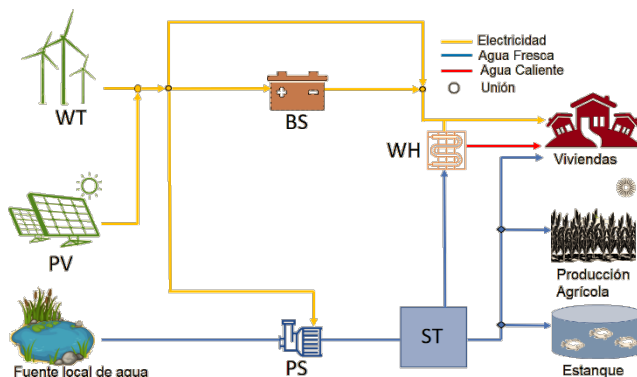


FIGURA 1. Estructura tecnológica.

### 2.1. Descripción del modelo.

El modelo utilizado contempla las no linealidades asociadas a la eficiencia del sistema de baterías, la eficiencia del sistema fotovoltaico y el calentador de agua.

El diseño óptimo considera el dimensionamiento de las unidades de generación (PV y WT), almacenamiento (BS y ST), bombeo (PS), calentador de agua (WH) y el estanque acorde a las funciones objetivo:

- Minimizar el Costo Anual Total ( $TAC$ ) incluyendo los costos de capital, operación y mantenimiento del sistema.
- Minimizar el consumo de agua ( $G$ ) de la fuente local.
- Maximizar la eficiencia energética global del sistema ( $\eta G$ ).
- Maximizar la producción de alimentos ( $FP$ ) considerando que la implementación del sistema envuelve el sacrificio de la tierra de cultivo y la implementación de un sistema acuícola.

En total, se consideran cuatro funciones objetivo, las últimas tres están asociadas al comportamiento del nexo agua-energía-alimentos.

Para considerar las variaciones en demanda de agua y energía y condiciones ambientales, se utiliza un enfoque multi-período y multi-escenario. El primero considera las variaciones a lo largo del día y el segundo las variaciones que puede haber a lo largo del año. Para el caso de estudio, el modelo multi-período considera el comportamiento horario del sistema y el multi-período las variaciones estacionales de



primavera, verano, otoño e invierno. Estas variaciones alimentan al modelo en forma de perfiles tipo.

Considerando lo anterior el problema de optimización aquí propuesto se puede enunciar de la siguiente manera:

Dados los datos de temperatura ambiente, radiación y velocidad de viento, así como los perfiles de demanda eléctrica y agua de una comunidad es posible lograr soluciones óptimas que compensen entre el desempeño económico del sistema y los objetivos del nexo agua-energía-alimentos.

### 3. MODELO NLP Y CASO DE ESTUDIO

El modelo de programación no lineal multiobjetivo multi-período multi-escenario está definido por los siguientes sets:

$$t = \{1, \dots, 24\} \quad (1)$$

$$s = \{\text{primavera, verano, otoño, invierno}\} \quad (2)$$

$t$  es utilizada para indizar los períodos de tiempo y  $s$  los escenarios, en este caso estacionales, para la operación del sistema.

#### 3.1. Generación y suministro eléctrico

La electricidad es producida por el aerogenerador y el sistema fotovoltaico ( $\alpha$ ) considerando la velocidad de viento ( $v$ ) al tiempo  $t$  y escenario  $s$ . La eficiencia de PV es dependiente de la temperatura ambiente, por lo tanto:

$$W_{t,s}^{WT} = \frac{1}{2} \cdot \eta^{WT} \cdot A_s^{WT} \cdot C^{Betz} \rho^{aire} \cdot v_{t,s}^3 \quad (3)$$

$$W_{t,s}^{PV} = \eta_{t,s}^{PV} \cdot A^{PV} \cdot \alpha_{t,s} \quad (4)$$

$$\eta_{t,s}^{PV} = \eta_0^{PV} \cdot (1 - \beta_0 \cdot (T_{t,s}^{amb} - T_0)) \quad (5)$$

La potencia generada es enviada al sistema de bombeo (PS) las viviendas (H), el calentador de agua (WH) o la batería (BS).

$$W_{t,s}^{WT} = W_{t,s}^{WT-H} + W_{t,s}^{WT-BS} + W_{t,s}^{WT-WH} + W_{t,s}^{WT-PS} \quad (6)$$

$$W_{t,s}^{PV} = W_{t,s}^{PV-H} + W_{t,s}^{PV-BS} + W_{t,s}^{PV-WH} + W_{t,s}^{PV-PS} \quad (7)$$

El almacenamiento en la batería considera los cambios en eficiencia asociados al estado de carga ( $SoC$ ) la cual puede ajustarse mediante una función  $\Gamma$  la cual es ajustada como un polinomio de acuerdo con los datos publicados en [9]:

$$SoC_{t,s} = \frac{E_{t,s}^{BS}}{E_{BS-\mu}^{BS}} \quad (8)$$

$$E_{t,s}^{BS} - E_{t-1,s}^{BS} = \eta^{BS} \cdot (W_{t,s}^{WT-BS} + W_{t,s}^{PV-BS}) - W_{t,s}^{BS-H} - W_{t,s}^{BS-PS} - W_{t,s}^{BS-WH} \quad (9)$$

$$\eta^{BS}(SoC) = \Gamma \quad (10)$$

El tamaño de las unidades es definido por el pico operativo:

$$E^{BS-\mu} \geq E_{t,s}^{BS} \quad (11)$$

$$W^{PV-\mu} \geq W_{t,s}^{PV} \quad (12)$$

$$W^{WT-\mu} \geq W_{t,s}^{WT} \quad (13)$$

#### 3.2. Suministro de agua

El agua es obtenida de fuentes locales mediante el sistema de bombeo. El agua obtenida es enviada a un tanque de almacenamiento y de ahí es enviada a los usuarios finales.

$$W_{t,s}^{PS} \cdot \eta^{PS} = G_{t,s}^{PS} \cdot g \cdot z \cdot \delta \quad (14)$$

$$\rho^{agua} \cdot (V_{t,s}^{ST} - V_{t-1,s}^{ST}) = G_{t,s}^{PS} - G_{t,s}^{FH} - G_{t,s}^{HH} - G_{t,s}^{Ir} - G_{t,s}^{estanque} \quad (15)$$

El calor utilizado para elevar la temperatura del suministro de agua caliente se obtiene mediante la ecuación:

$$Q_{t,s}^{WH} \cdot \eta^{WH} = G_{t,s}^{HH} \cdot C_p \cdot (T^D - T_{t,s}^{amb}) \quad (16)$$

En forma análoga a las unidades de suministro eléctrico, las unidades de suministro de agua son dimensionadas considerando el pico operativo.

$$V^\mu \geq V_{t,s}^{ST} \quad (17)$$

$$W^{PS-\mu} \geq W_{t,s}^{PS} \quad (18)$$

$$W^{WH-\mu} \geq W_{t,s}^{WH} \quad (19)$$

En el caso del estanque, su capacidad es definida por la cantidad de agua enviada a modo de purga del tanque de almacenamiento.

$$V^{estanque} = \frac{\tau \cdot \sum_{s=1}^S \sum_{t=1}^T G_{t,s}^{estanque}}{\rho^{agua}} \quad (20)$$

#### 3.2. Función objetivo económica

Minimizar el costo total anual (TAC) es el objetivo económico del proceso de optimización. Éste está compuesto por los costos de capital de las tecnologías, el costo de operación y mantenimiento y los ingresos por venta de servicios de suministro de agua y electricidad.

$$TAC = \kappa \cdot CCost + OMCost - Inc \quad (21)$$





El costo de capital es determinado por el dimensionamiento de las tecnologías y el de operación y mantenimiento por los periodos operativos de cada unidad.

$$ccost_j = \psi_j + \Psi_j \cdot i^{\sigma_j}, \forall i \in \mathcal{I}, \forall j \in \mathcal{J}, \quad (21)$$

$$\mathcal{J} = \{PV, WT, PS, PV, BS, ST, WH\} \quad (22)$$

$$\mathcal{J} = \{W^{\mu-PV}, W^{\mu-WT}, W^{\mu-PS}, W^{\mu-PV}, W^{\mu-WH}, E^{\mu}, V^{\mu}\} \quad (23)$$

$$CCost = \sum_j ccost_j \quad (24)$$

$$OMCost = \tau \cdot \sum_{s=1}^S \sum_{t=1}^T (\theta^{PV} \cdot W_{t,s}^{PV} + \theta^{WT} \cdot W_{t,s}^{WT} + \theta^{PS} \cdot W_{t,s}^{PS} + \theta^{BS} \cdot W_{t,s}^{BS} + \theta^{WH} \cdot W_{t,s}^{WH}) \quad (25)$$

Los ingresos por venta de servicios están dados por:

$$Inc = \tau \cdot \sum_{s=1}^S \sum_{t=1}^T (Y^W \cdot (W_{t,s}^H + W_{t,s}^{WH} + W_{t,s}^{PS}) + Y^G \cdot (G_{t,s}^{FH} + G_{t,s}^{HH} + G_{t,s}^{r})) \quad (26)$$

### 3.3. Funciones objetivo asociadas al nexo.

El consumo de agua define el recurso extraído de la fuente local de suministro.

$$G = \rho^{agua} \cdot V + \tau \cdot \sum_{s=1}^S \sum_{t=1}^T G_{t,s}^{PS} \quad (27)$$

La eficiencia del sistema se basa en la operación de la batería ya que el nivel de almacenamiento de energía que es controlable.

$$\eta_G = \frac{\sum_{s=1}^S \sum_{t=1}^T \eta_{t,s}^{BS}}{T \cdot S} \quad (28)$$

La producción de alimentos involucra la pérdida de tierra de producción agrícola. Esto se define por el dimensionamiento del sistema:

$$LAG = \Lambda^{PV} \cdot W^{\{\mu-PV\}} + \Lambda^{WT} \cdot W^{\{\mu-WT\}} + \Lambda^{BS} \cdot E^{\{\mu\}} + \Lambda^{PS} \cdot W^{\{\mu-PS\}} + \Lambda^{WH} \cdot W^{\{\mu-WH\}} + \Lambda^{ST} \cdot V^{\{\mu\}} + \Lambda^{Estanque} \cdot V^{\{Estanque\}} \quad (29)$$

A partir del cómputo de pérdida de tierra agrícola se pueden computar los sacrificios de producción local de alimentos. Por otro lado, la implementación del estanque genera producción de alimentos por acuicultura.

$$LP = LAG \cdot \xi^{cultivo} \quad (30)$$

$$NP = \frac{1}{2} V^{Pond} \cdot \xi^{acuicola} \quad (31)$$

$$FP = NP - LP \quad (32)$$

Al maximizar  $FP$  se logra la máxima producción acuícola con el mínimo de pérdida en la producción agrícola local.

### 3.4. Estrategia multiobjetivo y evaluación del nexo.

El proceso de escalamiento de las funciones objetivo y los conceptos de solución utópica (US) y solución nadir (NS) se

describe en trabajos como [10]. En este caso, la creación de subconjuntos de funciones objetivo. En el caso del nexo agua-energía-alimentos, el subconjunto está definido de la siguiente manera:

$$\Phi^{WEF} = \frac{\phi^G + \phi^{\eta_G} + \phi^{FP}}{N}, N = 3 \quad (32)$$

Una solución compromiso entre el nexo y el desempeño económico del sistema está dada por:

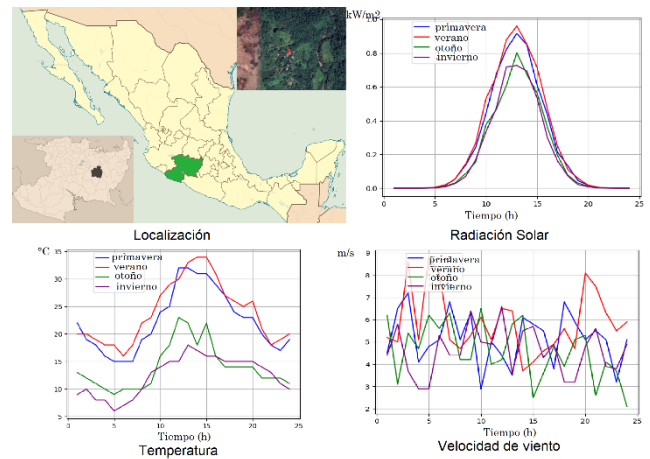
$$\Phi^{GS} = \phi^{TAC} + \Phi^{WEF} \quad (33)$$

Los valores de las funciones escaladas, a medida que aumentan, implican un conflicto con las funciones que disminuyen su valor en una misma solución. Por otro lado, mientras más alto es el valor de  $\Phi^{WEF}$  implica un peor desempeño global del nexo.

### 3.4. Caso de estudio e implementación del modelo.

Los perfiles de condiciones ambiente (Figura 2) y de demandas de agua y energía (Figura 3) pertenecen a una comunidad rural fuera de la red en el Estado de Michoacán. Los datos se obtuvieron por medición en forma directa y por medio de encuestas.

Para el sistema de acuicultura se propone la especie tilapia. El cuerpo de agua es artificial y puede ser aislado de otros cuerpos de agua para evitar amenazas a especies nativas [11].



**FIGURA 2.** Perfiles de comportamiento de condiciones ambiente para el caso de estudio.

Durante el verano los recursos de radiación solar y viento aumentan, así como la temperatura ambiente. Por otro lado, las demandas de irrigación reflejan una producción de temporal, en este caso maíz, para autoconsumo.

El aumento de temperatura reduce la necesidad de consumo de agua caliente y aumento de consumo de agua fresca. La

demanda eléctrica aumenta por las noches, cuando aumenta el consumo debido al uso de televisores.

En la Tabla 1 aparecen los parámetros de la comunidad utilizada como caso de estudio y en la Tabla 2 se muestran los parámetros tecnológicos.

El modelo se implementó en el lenguaje de modelación matemática Julia en la plataforma de optimización JuMP y se resolvió utilizando Ipopt [12, 13]. El modelo consta de 2,150 variables continuas, 1,278 restricciones de igualdad y 769 de desigualdad. Se utilizó un algoritmo multi-start para buscar una solución factible a partir de la cual inicializar el problema no lineal.

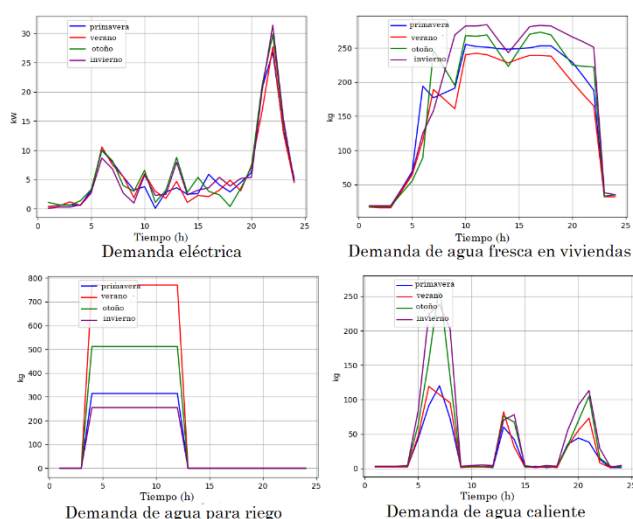


FIGURA 3. Perfiles de consumo de agua y energía.

TABLA 1. Datos de la comunidad y parámetros tecno-económicos

DESCRIPCIÓN	VALOR
Viviendas	20
Población	108 habitantes
Tierra disponible para implementación del sistema	5,000 m <sup>2</sup>
Factor de producción para maíz	2.2 kg/m <sup>2</sup>
Factor de producción para acuicultura (tilapia)	4.7 kg/m <sup>2</sup>
Precio de suministro de energía	0.05 USD / kWh
Precio de suministro de agua	0.37 USD/m <sup>3</sup>
Altura desde la comunidad al arroyo (fuente de abastecimiento local de agua).	60 m
Temperatura de suministro de agua caliente	50 °C
SoC Mínimo	50 %

TABLA 2. Datos de las tecnologías utilizadas [11, 14]

TECNOLOGÍA	COSTO FIJO USD	COSTO VARIABLE USD	COSTO DE O&M USD/kWh, USD/kg	USO DE SUELO USD / μ	EFICIENCIA DE DISEÑO %
BS (Plomo-ácido)	170	236	0.000012	0.002	
WH	20	5	0.0005	0.002	90
PS	200	75	0.003	0.003	95
PV	80	883	0.0007	1.2	12
WT	100	1,300	0.03	0.5	11.2
Estanque	137	4.3	0.83	1.1	
ST	150	20		0.6	

## 5. RESULTADOS

La Tabla 3 muestra los resultados de diseño óptimo del sistema. La unidad de generación predominante es el PV, esta tecnología genera la mayor parte de la potencia en todas las soluciones óptimas. El dimensionamiento de la batería está asociado a la eficiencia del sistema. Incrementar el tamaño de la batería aporta flexibilidad para mantener el SoC en niveles donde la eficiencia sea más alta. Sin embargo, esto incrementa sensiblemente el costo de la instalación.

En forma similar, incrementar la producción de alimentos conlleva el uso de un estanque más grande, lo cual incrementa el costo del sistema y el consumo de agua. Max *FP* muestra que implementar el sistema de acuicultura incrementa la producción local de alimentos. Sin embargo, esto conlleva abandonar la producción tradicional de maíz y adoptar la producción de tilapia generando cambios en la producción local y, seguramente en la dieta local. Este cambio, también implica un incremento en la explotación de agua de las fuentes locales. La naturaleza de la producción acuícola implica una extracción considerable de agua y uso de suelo agrícola.

Estos dos puntos muestran un conflicto al interior del nexo entre el consumo de agua y la eficiencia energética del sistema y la producción de alimentos. Este conflicto se puede visualizar en la Figura 4.

TABLA 3. Soluciones óptimas.

	TAC \$	G <sup>c</sup> m <sup>3</sup>	ηG %	FP kg	PV kW	WT kW	PS kW	BS m <sup>3</sup>	ST m <sup>3</sup>	Est. m <sup>3</sup>	WH kW
Min TAC	9,887	3,916	69.7	519	34	0	0.5	100	3.6	280	13.8
Min G <sup>c</sup>	10,164	3,912	73.4	473	25	6	0.2	99	0.1	280	13.8
Max ηG	31,692	12,864	93.1	10,042	17	11	4.5	230	20	5,000	13.8
Max FP	39,085	13,829	87.2	11,197	26	0	0.4	347	1.6	5,000	13.8
Min ϕ <sup>WEF</sup>	16,506	6,130	87.5	6,260	22	7.5	3.4	148	15.9	2,352	13.8
Min ϕ <sup>GS</sup>	12,406	3,936	86.9	473	21	8.1	1.4	135	13.3	285	13.8

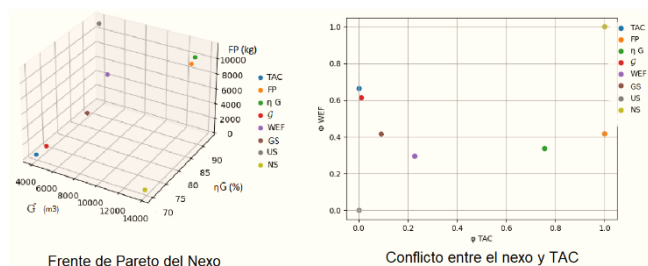


FIGURA 4. Frente de Pareto.

El frente Pareto del nexo, debido a los problemas de representación, omite el eje para el TAC. Pese a esto, se puede observar que *FP* y *ηG* están más cerca de la NS, es decir, los valores indeseables para el diseño del sistema. En la Figura 4, utilizando la definición del subconjunto  $\Phi^{WEF}$ , se puede



visualizar en forma más sencilla que existe una sinergia entre el consumo de agua y el  $TAC$ .

Esto tiene dos importantes implicaciones para el desempeño del sistema. La primera es que el nexo no es armónico en forma intrínseca, existen conflictos entre sus elementos. La segunda es que la cercanía entre la mejor solución para consumo de agua y el  $TAC$ . Esto ocasiona que la solución para  $\min \Phi^{WEF}$  apele a un desempeño más flexible de la batería y la solución se encuentre en una región cercana a  $\min TAC$ . En esta misma región terminan por ubicarse las soluciones  $\min G$ , y la solución compromiso entre el nexo y el desempeño económico del sistema  $\min \Phi^{GS}$ . Los valores cuantitativos se muestran en la Tabla 4.

**TABLA 4. Valores normalizados para el nexo.**

	$\phi^{TAC}$	$\phi^G$	$\phi^{\eta G}$	$\phi^{FP}$	$\Phi^{WEF}$
Min $TAC$	0	0	1	0.99	0.663
Min $G$	0	0	0.84	1	0.613
Max $\eta G$	0.75	0.9	0	0.1	0.333
Max $FP$	1	1	0.25	0	0.416
Min $\Phi^{WEF}$	0.22	0.22	0.23	0.54	0.33
Min $\Phi^{GS}$	0.1	0	0.26	1	0.42

Como es de esperarse,  $\min \Phi^{WEF}$  tiene el mejor desempeño desde el punto de vista del nexo ya que tiene el valor más pequeño (0.33) y  $\min TAC$ , al no tener elementos del nexo y ser una solución basada en un punto de vista puramente económico, es la peor ya que tiene el valor más alto (0.663). La misma Tabla 4 muestra en forma cuantitativamente el conflicto al interior del nexo ya que  $\min G$ , función diseñada para reducir el impacto en las fuentes locales de agua, tiene uno de los peores valores para el nexo (0.613). Esta cercanía entre  $\min TAC$  y  $\min G$  muestra la sinergia entre minimizar el consumo de agua y los costos del sistema. Por otro lado, también muestra que  $\eta G$  tiene gran flexibilidad ya que puede ajustar, conforme al tamaño de la batería, y alcanzar valores similares en  $\max FP$  y  $\min \Phi^{GS}$ .

## 6. CONCLUSIONES

En este trabajo se presenta una métrica y estrategia de visualización de desempeño del nexo agua-energía-alimentos. Para poner a prueba la métrica, se utiliza un modelo de diseño óptimo de un sistema de suministro de agua-energía para una comunidad rural fuera de la red.

Los resultados muestran que el cambio tecnológico induce cambios en la producción local de alimentos, en este caso hay una migración de producción agrícola a acuícola. Sin embargo, también se pueden considerar a futuro la migración de agricultura de temporal a agricultura de riego. El modelo no considera la contribución y captación de agua de lluvia, lo

cual también se puede considerar en trabajos futuros. Por otro lado, el modelo es determinístico. El enfoque multi-período y multi-escenario capta las variaciones generales en los parámetros que alimentan el sistema. Sin embargo, factores como la velocidad de viento, radiación solar y demanda energética pueden presentar variaciones significativas por lo cual un enfoque estocástico es necesario para analizar la operación del sistema en forma integral.

La métrica presentada permite identificar en forma cuantitativa las sinergias y conflictos entre funciones objetivo. En el problema presentado se observa un conflicto entre el consumo de agua y la producción de alimentos, lo cual implica que los elementos del nexo no necesariamente son armónicos entre sí. Por otro lado, el consumo de agua tiene una sinergia con el costo anual del sistema ya que la reducción en el dimensionamiento de las instalaciones minimiza costos y consumo de agua. La eficiencia energética, por otro lado, tiene una mayor flexibilidad a medida que aumenta el dimensionamiento de la batería. Como resultado de lo anterior, las soluciones de equilibrio al interior del nexo y con el desempeño económico del sistema comparten la misma región en el frente de Pareto.

Finalmente, como trabajo futuro, se pueden considerar los efectos sociales que implica el cambio de producción de alimentos en la comunidad y la posibilidad de ingresos a la comunidad en forma de ventas de excedentes de alimentos. Este tipo de análisis se puede desarrollar en el marco del análisis de desarrollo sostenible.

## AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fue realizado con el apoyo del Departamento de Ingeniería Química y la División de Estudios de Posgrado e Investigación del TecNM-Instituto Tecnológico de Celaya. El Dr. Luis Fabián Fuentes-Cortés quiere agradecer el apoyo de su familia, especialmente a su esposa Melyda, durante este periodo de pandemia.

## REFERENCIAS

- [1]. Flammini A, Puri M, Pluschke L y Dubois O (2014). *Walking the nexus talk: assessing the water-energy-food nexus in the context of the sustainable energy for all initiative*. FAO.
- [2]. Si Y, Li X, Yin D, Li T, Cai X, Wei J and Wang G (2019). *Revealing the water-energy-food nexus in the Upper Yellow River Basin through multi-objective optimization for reservoir system*. Science of the Total Environment, 682, 1-18.
- [3]. González-Bravo R, Saucedo-Valenzuela M, Mahlkecht J, Rubio-Castro E y Ponce-Ortega, JM (2018). *Optimization of*





*water grid at macroscopic level analyzing water–energy–food nexus.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 6(9), 12140-12152.

- [4]. Nie Y, Avraamidou S, Xiao X, Pistikopoulos EN, Li J, Zeng Y y Zhu M (2019). *A Food-Energy-Water Nexus approach for land use optimization.* Science of The Total Environment, 659, 7-19.
- [5]. Zhang T, Tan Q, Yu X, y Zhang, S (2020). *Synergy assessment and optimization for water-energy-food nexus: Modeling and application.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 134, 110059.
- [6]. Karnib A y Alameh A (2020). *Technology-oriented approach to quantitative assessment of water–energy–food nexus.* International Journal of Energy and Water Resources, 4(2), 189-197.
- [7]. Dargin J, Daher B y Mohtar RH (2019). *Complexity versus simplicity in water energy food nexus (WEF) assessment tools.* Science of the Total Environment, 650, 1566-1575.
- [8]. Agrawal G, Bloebaum C, Lewis K, Chugh K, Huang CH y Parashar S (2004, August). *Intuitive visualization of Pareto frontier for multiobjective optimization in n-dimensional performance space.* In 10th AIAA/ISSMO multidisciplinary analysis and optimization conference (p. 4434).
- [9]. Ranaweera I y Midtgård OM (2016). *Optimization of operational cost for a grid-supporting PV system with battery storage.* Renewable Energy, 88, 262-272.
- [10]. Fuentes-Cortés LF, González-Bravo R, Flores-Tlacuahuac A y Ponce-Ortega JM (2019). *Optimal sustainable water-energy storage strategies for off-grid systems in low-income communities.* Computers & Chemical Engineering, 123, 87-109.
- [11]. Martínez-Cordero FJ, Delgadillo TS, Sanchez-Zazueta E y Cai J (2021). *Tilapia aquaculture in Mexico: assessment with a focus on social and economic performance.* FAO Fisheries and Aquaculture Circular No. 1219. Rome, FAO.
- [12]. Dunning I, Huchette J y Lubin M (2017). *JuMP: A modeling language for mathematical optimization.* SIAM review, 59(2), 295-320.
- [13]. Wächter A y Biegler LT (2006). *On the implementation of an interior-point filter line-search algorithm for large-scale nonlinear programming.* Mathematical programming, 106(1), 25-57.
- [14]. IRENA (2021). *Renewable Power Generation Costs in 2020.* International Renewable Energy Agency, Abu Dabhi.



**Ing. Abril Castillo-Molar.** Estudiante de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química en el TecNM – Instituto Tecnológico de Celaya. Egresada de la Licenciatura en Ingeniería Química en la Universidad Veracruzana.

Actualmente desarrolla proyectos asociados al modelado de sistemas de energía renovable. Ha colaborado en proyectos de investigación en análisis de alimentos. También ha laborado realizando evaluaciones de impacto ambiental para el sector petrolero y como docente a nivel bachillerato.



**Dr. Luis Fabián Fuentes-Cortés.** Profesor-Investigador de Tiempo Completo en el TecNM- Instituto Tecnológico de Celaya, adscrito al Departamento de Ingeniería Química.

Egresado del Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química de la FIQ de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH). Maestro en Ciencias en Ingeniería Mecánica por la FIM-UMSNH. Licenciado en Ingeniería en Industrias Alimentarias por el TecNM – Instituto Tecnológico de Estudios Superiores de Zamora.

Realizó una estancia posdoctoral en el Tecnológico de Monterrey (ITESM) como parte del Grupo de Energía y Cambio Climático. Ha realizado estancias de investigación en la Universidad de Wisconsin y la Universidad de Guanajuato.

Su línea de investigación es el modelado de sistemas energéticos con fines de optimización y control y dinámica de fluidos computacional. Ha publicado 30 artículos JCR, la mayoría en el área de diseño óptimo de sistemas de generación distribuida.





## Control PID con estructura clásica ISA a un intercambiador de calor tipo evaporador para sistemas de refrigeración por compresión de vapor

WENCESLAO C. BONILLA-BLANCAS<sup>1</sup>, M. SALAZAR-PEREYRA<sup>1</sup>,  
J. MENDOZA-QUIROZ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, Estado de México, 55210, México

Autor de Correspondencia: Wenceslao C. Bonilla Blancas (e-mail: wcbonilla@tese.edu.mx).

### RESUMEN

Los sistemas de refrigeración son uno de los equipos que contribuyen en mayor medida al consumo de electricidad en una casa habitación, empresa, entre otras áreas. Por tal motivo, se plantea desarrollar un modelo dinámico para el control PID de la temperatura del evaporador. El objetivo del control de la señal de respuesta es que la temperatura debe de permanecer constante a la entrada y salida del evaporador e inherente se controlará la presión del sistema, disminuyendo el consumo energético, y los desgastes mecánicos en el compresor. Por consiguiente, el control térmico PID aplicado en el evaporador, reduce en 92 % el tiempo de respuesta y en un 55.8 % el tiempo de estabilidad con respecto al sistema que funciona sin ninguna ley de control.

**PALABRAS CLAVE:** *Evaporador, control térmico, PID, refrigeración, compresión.*

### Nomenclatura

Símbolo	Descripción	Unidades
$\dot{E}$	Flujo de energía	kW
$\dot{m}$	Flujo másico de refrigerante	kg/s
$\dot{Q}_{ER}, \dot{Q}_{EVAP}$	Flujo de calor suministrado al evaporador (Carga térmica)	kW
$\rho$	Densidad promedio del refrigerante en el evaporador	kg/m <sup>3</sup>
$c_p$	Calor específico promedio del refrigerante en el evaporador	kJ/kg °C
$V$	Volumen absoluto de aspiración	m <sup>3</sup>
$T_R$	Temperatura del refrigerante	°C
$T_{ER}$	Temperatura del espacio a refrigerar	°C
$t$	Tiempo	s

$A_E$	Área del evaporador transversal al flujo de calor	m <sup>2</sup>
$U$	Coefficiente global de transferencia de calor	kW/m °C
$h_4$	Entalpía del estado 4	kJ/kg
$h_{4f}$	Entalpía del estado 4 considerando fracción de vapor nula	kJ/kg
$h_{fg}$	Entalpía de evaporización	kJ/kg
$x$	Calidad de vapor	-
$\Delta T_{EVAP}$	Cota de temperatura del evaporador	°C
$TR$	Toneladas de refrigeración	-
$Bi$	Número de Biot equivalente	-
$k_s$	Conductividad térmica del serpentín o evaporador	kW/m °C
$\alpha_{conv}$	Coefficiente convectivo del refrigerante en el evaporador	kW/m <sup>2</sup> °C
$D_E$	Diámetro interno y nominal del evaporador	m, in
$T_{COND}$	Temperatura del condensador	°C
$Pr_f$	Número de Prandtl para la fase líquida	-
$\rho_{4f}$	Densidad del estado 4 considerando fracción de vapor nula	kg/m <sup>3</sup>
$\rho_f$	Densidad del estado 1	kg/m <sup>3</sup>
$\alpha_f$	Coefficiente convectivo de la fase líquida	kW/m <sup>2</sup> °C
$\alpha_{conv Sha}$	Correlación de Shah para el coeficiente convectivo en la evaporación	kW/m <sup>2</sup> °C
$\alpha_{conv Sha}$	Correlación de Liu & Winterton para el coeficiente convectivo en la evaporación	kW/m <sup>2</sup> °C
$Re_f$	Número de Reynolds equivalente para la fase líquida	-
$\mu_{4f}$	Viscosidad dinámica del estado 4 considerando fracción de vapor nula	Pa s
$\lambda_{4f}$	Conductividad térmica del estado 4 considerando fracción de vapor nula	kW/m °C
$Co$	Número de convección	-
$\theta_E$	Temperatura adimensional	-







$\tau$	Tiempo adimensional	-
$\Delta T_c$	Temperatura característica	°C
$t_c$	Tiempo característico	s
L, G	Coefficientes constantes de la regresión lineal en la entalpía de evaporización	$\text{kJ/kg}$ , $\text{kJ/kg } ^\circ\text{C}$
$\beta$	Coefficiente de diseño	-
$K_p, K_I, K_D$	Ganancia proporcional, integral y derivativa con estructura ISA	-
$\sigma$	Raíz real del polinomio característico cuadrático de la onda	-
$\zeta$	Factor de amortiguamiento	-
$\omega_n$	Frecuencia natural	Hz
MP	Sobre tiro o máximo pico	%
$t_r$	Tiempo de respuesta	s
$t_{ss}$	Tiempo de estabilidad	s
K	Ganancia unitaria de la ecuación genérica del comportamiento de onda	-
$n_p$	Magnitud de la raíz real del polo rápido	-
$\sigma_p$	Raíz real del polo rápido	-
PID(s)	Controlador proporcional. Integral y derivativo	-
FTS(s)	Función de transferencia del controlador PID(s) en lazo cerrado	-
$p_D(s)$	Ecuación característica cuadrática de la onda con polo rápido	-
$D(s)$	Función del comportamiento de onda genérica y cuadrática	-
$k_c$	Ganancia proporcional	-
$\tau_i$	Tiempo integral	-
$\tau_d$	Tiempo derivativo	-
@	Correspondiente a	-
$c_E$	Velocidad promedio del refrigerante en el evaporador	$[\text{m/s}]$
$\dot{V}_E$	Flujo volumétrico promedio del refrigerante en el evaporador	$[\text{m}^3/\text{s}]$

vapor [3] (SRC), su frecuencia de implementación se debe a su alta capacidad de enfriar, refrigerar, congelar, por tener robustez mecánica, simpleza y fácil manejo, además de un tiempo de vida útil perdurable.

Los SRC representan un gasto energético importante, por ello se han implementado leyes de control que minimicen el consumo energético.

El control On – Off presenta un arranque a máxima potencia del compresor y la temperatura de enfriamiento se equilibra en un tiempo aceptable, sin embargo, presenta sobretiros considerables e histéresis en las presiones de operación por fluctuaciones de temperatura en su dinámica de funcionamiento en el apagado y encendido intermitente.

En este trabajo se propone implementar el control proporcional, integral y derivativo (PID) a los SRC, el cual reúne las características necesarias para un arranque amortiguado y un tiempo de estabilidad a la temperatura de enfriamiento aceptable.

El sistema de refrigeración por compresión de vapor se compone por el compresor, evaporador, condensador y una válvula de expansión o un tubo capilar. Se propone utilizar al compresor como la variable actuadora, el cual tiene la disposición de controlar el flujo másico del refrigerante en el circuito de refrigeración al variar las revoluciones por minuto del motor [1], es decir, la regulación de las revoluciones por minuto está en función de la estabilización de la temperatura de la cámara fría. El controlador regulará el arranque del sistema y la dinámica de funcionamiento a condiciones estables.

Por tal motivo, en este trabajo se presenta el modelo dinámico del intercambiador de calor tipo evaporador con dos fluidos refrigerantes  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$ .

## 1. Introducción

Los sistemas de refrigeración y aire acondicionado representan aproximadamente el 30 % del consumo energético mundial [1, 2], por tal motivo se considera una rama importante en la ingeniería que debe de incrementar su eficiencia energética. Actualmente, a nivel global, existe una emergencia sanitaria causada por el virus COVID 19 donde es de vital importancia la preservación de vacunas. Adicionalmente, el fenómeno de calentamiento global aumenta la temperatura ambiente la cual es la variable que en mayor medida afecta a los sistemas de refrigeración, por estas razones es imprescindible una mejora continua en el proceso de refrigeración.

El 90% de la refrigeración y aire acondicionado en México es a través de sistemas de refrigeración por compresión de

## 2. Metodología general

Con base a la primera ley de la termodinámica en estado dinámico, se analiza el sistema de refrigeración por compresión de vapor, se obtiene el modelo dinámico de la temperatura a la salida del evaporador. Este modelo debe de incluir las variables termofísicas que más influyen en la estabilidad de la temperatura, entre estas se tiene al coeficiente global de transferencia de calor. El método de solución propuesto de la función de transferencia es el de asignación de polos para obtener las ganancias proporcionales, integrales y derivativas para un tiempo de estabilidad menor o igual a 12 segundos.



## 2.1 Elección de refrigerantes naturales

La ingeniería se debe inclinar al cuidado del medio ambiente, y en la rama de la refrigeración no es una excepción. Los refrigerantes naturales y de última generación presentan nula degradación de la capa de ozono y bajo potencial de calentamiento global

El Amoníaco  $NH_3$  y el Bióxido de carbono  $CO_2$  son refrigerantes naturales con potencial para su empleo, principalmente por su baja inflamabilidad, alta capacidad de enfriamiento y transporte [3].

## 2.2. Funcionamiento del SRC

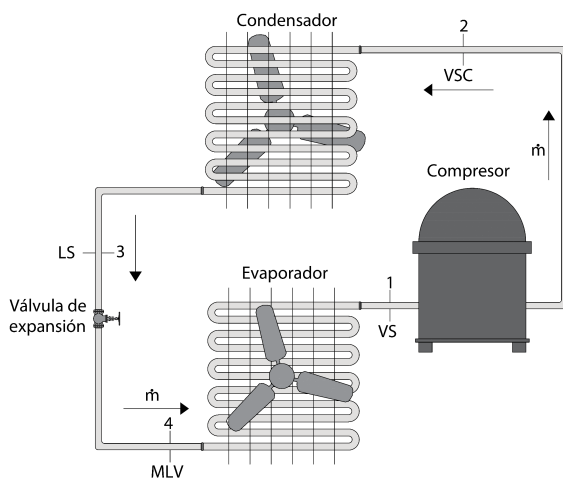


FIGURA 1. Sistema de refrigeración por compresión de vapor

El espacio o cámara frigorífica cede calor al serpentín del evaporador que es de menor temperatura, el refrigerante absorbe el flujo de calor desde la entrada del serpentín en estado de mezcla líquido vapor (MLV), estado 4, hasta la salida del serpentín, aumentando la entalpía del refrigerante en el evaporador y cambiando de fase a vapor saturado seco (VS), estado 1. El compresor aspira el refrigerante e incrementa la presión e inherentemente también la temperatura a la descarga, fase vapor sobrecalentado (VSC), estado 2. El refrigerante después se introduce al condensador que tiene la función de rechazar el calor hacia el medio ambiente, el refrigerante al ceder la energía experimenta el cambio de fase a líquido saturado (LS), estado 3. Finalmente, el fluido entra a la válvula de expansión o tubo capilar disminuyendo la presión a la presión del evaporador a entalpía constante y con la presencia de dos fases, MLV, estado 4, Figura 1.

## 2.3. Cálculo del SRC

Los flujos de calor del evaporador (EVAP) y condensador (COND) son [5]:

$$\dot{Q}_{EVAP} = \dot{m}(h_1 - h_4) \quad [kW] \quad (1)$$

$$\dot{Q}_{COND} = \dot{m}(h_2 - h_3) \quad [kW] \quad (2)$$

La potencia del compresor (C) es [5]:

$$\dot{W}_C = \dot{m}(h_2 - h_3) \quad [kW] \quad (3)$$

La carga térmica  $\dot{Q}_{ER}$  que debe extraerse del espacio a refrigerar (ER) es suministrado al evaporador:

$$\dot{Q}_{EVAP} = \dot{Q}_{ER} \quad [kW] \quad (4)$$

De la expresión anterior, el flujo másico del refrigerante es:

$$\dot{m} = \frac{\dot{Q}_{ER}}{h_1 - h_4} \quad [kg/s] \quad (5)$$

El diagrama de Mollier representa las propiedades de estado y los procesos termodinámicos del ciclo, Figura 2.

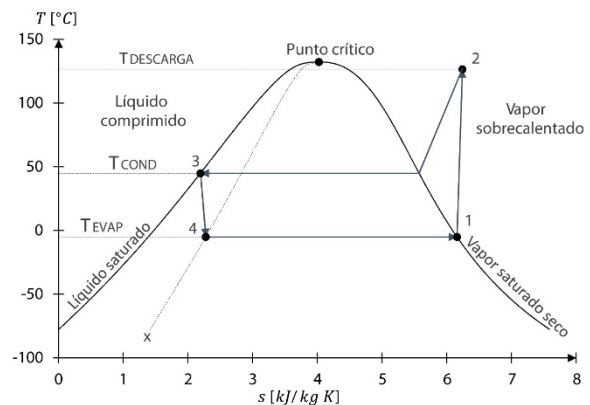


FIGURA 2. Diagrama Mollier T-s del ciclo simple de refrigeración por compresión de vapor con  $NH_3$

De la Figura 2, se muestra que la temperatura en el evaporador es constante:

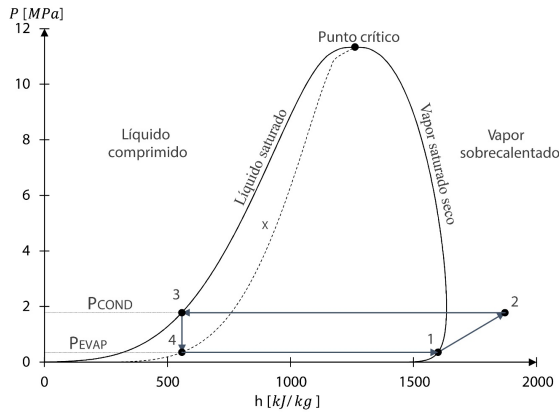
$$T_4 = T_1 = T_{EVAP} \quad [^{\circ}C] \quad (6)$$

Compresión reversible e ideal del proceso 1 a 2s:

$$s_{2s} = s_1 \quad (7)$$

Compresión irreversible y real del proceso 1 a 2, que considera la eficiencia isentrópica del compresor  $\eta_{SIC}$  [5]:

$$h_2 = h_{2s} + \frac{h_1 - h_{22}}{\eta_{SIC}} \quad (8)$$



**FIGURA 3.** Diagrama Mollier P-h del ciclo simple de refrigeración por compresión de vapor con  $NH_3$

En la Figura 4, se muestran los equilibrios mecánicos en el evaporador y condensador:

$$P_4 = P_1 = P_{EVAP} \quad [MPa] \quad (9)$$

$$P_3 = P_2 = P_{COND} \quad [MPa] \quad (10)$$

Proceso isoentálpico del proceso 3 a 4:

$$h_3 = h_4 \quad (11)$$

En el estado 4 se tiene la mezcla líquido-vapor, por consiguiente, la calidad de vapor es,

$$x = \frac{h_4 - h_{4f}}{h_1 - h_{4f}} \quad (12)$$

El coeficiente de operación establece la relación de kWatts térmicos que se rechazan del espacio a refrigerar por cada kWatts eléctrico suministrado al compresor [5].

$$COP = \frac{\dot{Q}_{EVAP}}{\dot{W}_C} = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1} \quad (13)$$

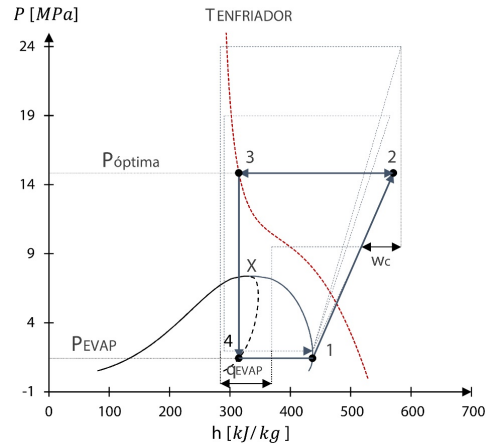
Las temperaturas de trabajo del ciclo, es decir, la temperatura del evaporador y condensador son dependientes de la temperatura del ambiente y la temperatura a enfriar establecida en el ER:

$$T_{EVAP} = T_{ER} - \Delta T_{EVAP} \quad (14)$$

$$T_{COND} = T_{AMB} + \Delta T_{COND} \quad (15)$$

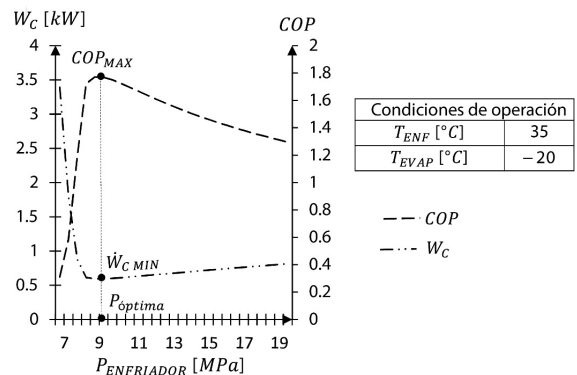
## 2.4. $CO_2$ , En estado supercrítico

En el SRC con  $CO_2$  como fluido refrigerante, generalmente opera a condiciones supercríticas, por esta razón el condensador es remplazado por un enfriador debido a que no es predecible el cambio de fase, proceso 2 a 3, Figura 4.



**FIGURA 4.** Diagrama Mollier P-h del ciclo simple de refrigeración por compresión de vapor con  $CO_2$  en estado supercrítico

Las propiedades del estado 3 y la calidad de vapor  $x$  corresponden a la una presión de trabajo del enfriador, cuando el COP es el máximo y la potencia del compresor es mínima, es decir, a una presión óptima según sea la isoterma  $T_{ENFRIADOR}$  y  $T_{EVAP}$  [6]. Figura 5.



**FIGURA 5.** Presión óptima del enfriador

## 3. Modelo dinámico del evaporador

Planteando el balance de masa y energía no estacionario,

$$\dot{e}_{entrada} - \dot{e}_{salida} + \dot{e}_{generada} = \dot{e}_{acomulada} \quad (16)$$

Sustituyendo los flujos de energía que intervienen en el evaporador [7]:



$$\dot{m}(h_4 - h_1) + \dot{Q}_R = \rho c_p V \frac{dT_R}{dt} \quad (17)$$

El flujo de calor que se suministra al evaporador es,

$$\dot{Q}_R = U_E A_E (T_{ER} - T_R) \quad (18)$$

La temperatura del evaporador es una condición fija y constante, por otra parte, la temperatura del refrigerante en el evaporador está en función de la variación del tiempo.

La entalpía de la mezcla líquido vapor del estado 4 es:

$$h_4 = h_{4f} + x h_{fg} \quad (19)$$

La  $h_{fg}$  se sustituye en la ecuación (19) considerando la regresión lineal de la Figura 6.

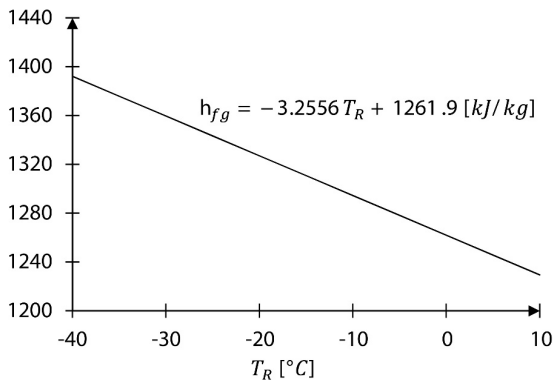


FIGURA 6. Entalpía de evaporización del  $NH_3$

Coefficiente	$NH_3$	$CO_2$	Rango [°C]
G [kJ/kg °C]	-3.2556	-2.2723	- 40 ... 10
L [kJ/kg]	1261.9	234.52	- 40 ... 0

Tabla 1. Coeficientes de la regresión lineal de  $h_{fg}$

La regresión lineal de la entalpía de evaporización es [6,7]:

$$h_{fg} = GT_R + L \quad [kJ/kg] \quad (20)$$

En la Tabla 1 se muestran los valores de las constantes de la ecuación (20) para el  $NH_3$  y el  $CO_2$ .

Sustituyendo a (18) y (20) en (17), factorizando se tiene:

$$\begin{aligned} \dot{m}[(x-1)(L - GT_R)] + U_E A_E (T_{ER} - T_R) \\ = \rho c_p V \frac{dT_R}{dt} \end{aligned} \quad (21)$$

Los cambios en la diferencia entre  $T_{ER}$  y  $T_R$  resulta de interés, cuando el compresor se enciende, la temperatura del refrigerante es igual a la temperatura del espacio a refrigerar y conforme transcurre el tiempo en la operación del sistema se alcanza a la temperatura establecida en el evaporador. Esta razón de cambio en el tiempo es  $\theta_E$ :

$$\theta_E = \frac{T_{ER} - T_R}{\Delta T_C} \quad (22)$$

Utilizar de forma adimensional a la variable  $\theta_E$  permite denotar de forma explícita el comportamiento de equilibrio térmico, por consiguiente, también se utiliza la notación de tiempo adimensional.

$$\tau = \frac{t}{t_c} \quad (23)$$

Sustituyendo en la ecuación diferencial se obtiene:

$$\begin{aligned} -\frac{d(\theta_E)}{d(\tau)} = \frac{\dot{m}(x-1)t_c}{\rho c_p V \Delta T_C} L \left[ 1 - \frac{G}{L} (T_{ER} - \theta_E \Delta T_C) \right] \\ + \frac{U_E A_E t_c}{\rho c_p V} \theta_E \end{aligned} \quad (24)$$

Adimensionalizar el modelo dinámico requiere de una temperatura característica  $\Delta T_C$  y del tiempo característico  $t_c$ , que son encontrados a través de condiciones iniciales en el arranque. A partir de la condición inicial de equilibrio:

$$T_{ER} - \theta_{E0} \Delta T_{C0} = 0 \quad (25)$$

Es decir, inicialmente la temperatura en el espacio a refrigerar es igual a la temperatura característica.

$$\theta_{E0} = \frac{T_{ER}}{\Delta T_{C0}} = 1 \quad (26)$$

De esta forma es posible encontrar el incremento de la temperatura característica y el tiempo característico, los cuáles son considerados valores constantes en el tiempo:

$$\Delta T_C = \frac{\dot{m}L}{U_E A_E} \quad [°C] \quad (27)$$

$$t_c = \frac{\rho c_p V}{U_E A_E} \quad [s] \quad (28)$$





Renombrando términos constantes de la E.D.O. (24):

$$\delta = \frac{\Delta T_C}{T_{ER}} = \frac{\dot{m}L}{U_E A_E T_{ER}} \quad (29)$$

$$\psi = \frac{G}{L} T_{ER} \quad (30)$$

Sustituyendo ecuaciones y reescribiendo la E.D.O (24), se tiene

$$(x-1)(\psi-1) = \frac{d\theta_E}{dt} + \theta_E[1 + \psi\delta(x-1)] \quad (31)$$

Renombrando términos adimensionales de (31) [7]:

$$b = (x-1)(\psi-1) \quad (32)$$

$$c = [\psi\delta(x-1) + 1] \quad (33)$$

Transformando a Laplace en función de  $\theta_E$  [7]:

$$\theta_E(s) = \frac{b}{s(s+c)} \quad (34)$$

Sustituyendo valores, el modelo dinámico del evaporador es:

$$\theta_E(s) = \frac{(x-1)\left(\frac{G}{L}T_{ER}-1\right)}{s^2 + \left[\left(\frac{G}{L}\Delta T_C\right)(x-1) + 1\right]s} \quad (35)$$

### 3.1. Coeficiente global de transferencia de calor del evaporador

El coeficiente global de transferencia de calor del evaporador  $U_E$  y el área transversal al flujo de calor del evaporador  $A_E$ , se expresan como:

$$A_E = \frac{\dot{Q}_{EVAP}}{U_E \Delta T_{EVAP}} \quad (36)$$

$$U_E = \frac{1}{\sum R_{CONDUCTIVAS} + \frac{1}{\alpha_{CONV}}} \quad (37)$$

El fenómeno de transferencia de calor convectivo es dominante, es decir, se tiene presencia de conducción menor al 10 % con respecto a la convección como se expresa en el número de Biot equivalente, por consiguiente, la longitud del serpentín no se considera [6]:

$$Bi = \frac{k_s}{\alpha_{conv} \cdot D_E} < 0.1 \quad (38)$$

Si es así, las resistencias  $R_{CONDUCTIVAS}$  son despreciables [8], por lo tanto,  $U_E$  es el propio coeficiente de convección del refrigerante que circula en el serpentín

$$U_E = \alpha_{conv} \quad [kW/m^2 \text{ } ^\circ C] \quad (39)$$

Al ser un fenómeno de transferencia de calor bifásico, se torna complejo el cálculo. Para la obtención de  $U_E$  se propone la utilización de aproximaciones mediante correlaciones empíricas, de tal modo que se evite el complejo manejo de análisis computacionales. Sin fenómenos de nucleación y utilizando la correlación de Shah, para tuberías horizontales, el coeficiente convectivo bifásico se expresa como [9]:

$$\alpha_{conv} = (1.8 Co^{-0.8})(1-x)^{0.8} \alpha_f \quad (40)$$

El coeficiente convectivo de la fase líquida  $\alpha_f$  se resuelve con la correlación de Dittus-Boelter y se expresa como [9]:

$$\alpha_f = 0.023 Re_f^{0.8} Pr_f^{0.4} \left( \frac{\lambda_{4f}}{D_E} \right) [kW/m^2 \text{ } ^\circ C] \quad (41)$$

El número de Reynolds equivalente para la fase líquida es [9]:

$$Re_f = (1-x) \frac{4\dot{m}}{\pi D_E \mu_{4f}} \quad (42)$$

El número de Prandtl para la fase líquida es [9]:

$$Pr_f = \frac{c_{p4f} \mu_{4f}}{\lambda_{4f}} \quad (43)$$

El calor específico a presión constante  $c_{p4f}$  en kJ/kg K, la viscosidad dinámica  $\mu_{4f}$  en Pa · s y la conductividad térmica  $\lambda_{4f}$  en kW/m K son propiedades termofísicas específicas del refrigerante en el estado 4 considerando la fase líquida.

La convección forzada del refrigerante en la tubería del evaporador hace que la correlación de Shah se simplifique al no existir fenómenos de nucleación, es decir el número de convección  $Co$  es inferior a la unidad [9, 10]:

$$Co = \left[ \frac{1-x}{x} \right]^{0.8} \left( \frac{\rho_1}{\rho_{4f}} \right)^{0.5} \cdot K_{FR} < 1 \quad (44)$$





El factor de corrección  $K_{FR}$  depende si el número de Froude en fase líquida, si es mayor a 0.04 no existen efectos gravitatorios y el factor de corrección es 1, si el número de Froude de la fase líquida es menor a 0.04 existen efectos gravitatorios [9]:

$$K_{FR} = (25Fr_f)^{-0.3}, \quad Fr_f < 0.04 \quad (45)$$

$$K_{FR} = 1, \quad Fr_f > 0.04 \quad (46)$$

El número de Froude considerando la fase líquida es [9]:

$$Fr_f = \frac{16\dot{m}^2}{\pi^2 D_E^5 \rho_{4f}^2 g} \quad (47)$$

Englobando las variables que intervienen en el coeficiente de convección:

$$\propto_{conv} (T_{EVAP}, \dot{Q}_{EVAP}, D_E) @ T_{COND} \quad (48)$$

Para el diámetro del evaporador se propone una velocidad promedio del refrigerante de  $c_E = 6$  m/s.

A través de la ecuación de continuidad promediada [11], el flujo volumétrico promedio en el evaporador es:

$$\dot{v}_E = \frac{\dot{m}}{\rho} \quad [m^3/s] \quad (49)$$

La densidad promedio aritmética del refrigerante  $\rho$  en el evaporador es:

$$\rho = \frac{\rho_4 + \rho_1}{2} \quad [kg/m^3] \quad (50)$$

El diámetro interno y nominal del evaporador  $D_E$  es el valor más aproximado de la expresión:

$$D_E \approx \sqrt{\frac{4}{\pi} \cdot \frac{\dot{v}_E}{c_E}} \quad [m] \quad (51)$$

## 4. Diseño del controlador

La ecuación resultante del sumador de la Figura 7 se expresa cómo [12]:

$$PID(s) = \frac{k_c \tau_d s^2 + k_c s + \frac{k_c}{\tau_i}}{s} = \frac{d_2 s^2 + d_1 s + d_0}{s} \quad (52)$$

La función de transferencia en lazo cerrado con retroalimentación unitaria es [7]:

$$FTS(s) = \frac{PID(s)\theta_E(s)}{1 + PID(s)\theta_E(s)} \quad (53)$$

Reestructurando y sustituyendo valores:

$$FTS(s) = \frac{(d_2 s^2 + d_1 s + d_0)b}{s^3 + (c + b d_2)s^2 + (b d_1)s + b d_0} \quad (54)$$

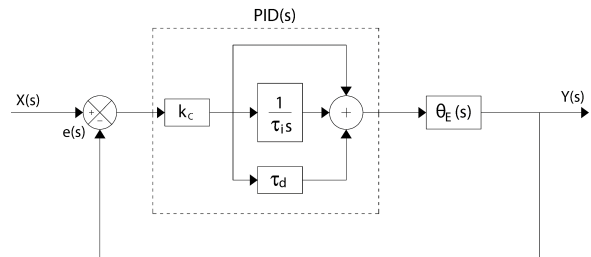


FIGURA 7. Aplicando control PID con estructura clásica ISA

En la asignación de polos, para condicionar el arranque del sistema se opta por asignar el polinomio característico de la ecuación genérica cuadrática de onda con un polo rápido, de modo de controlar el sobretiro y el tiempo de estabilización  $t_{ss}$ , e inherentemente el tiempo de respuesta  $t_r$  a través del amortiguamiento  $\zeta$  y la frecuencia natural  $\omega_n$  [13]:

$$D(s) = \frac{K\omega_n^2}{s^2 + 2\zeta\omega_n s + \omega_n^2} \cdot \frac{1}{(s + \sigma_p)} \quad (55)$$

La raíz del polinomio rápido  $\sigma_p$  depende de la ganancia  $n_p$  y la raíz real absoluta de la ecuación cuadrática de onda  $|\sigma|$ :

$$\sigma_p = n_p |\sigma| \quad (56)$$

La ganancia  $n_p$  es necesaria para que el polinomio rápido no interfiera en el comportamiento del sistema.

El polinomio característico genérico define los coeficientes de diseño en las ganancias  $K_p$ ,  $K_i$  y  $K_d$  del controlador como se muestra a continuación:

$$(s^2 + 2\zeta\omega_n s + \omega_n^2)(s + n_p) \quad (57)$$

Multiplicando y factorizando:

$$s^3 + (n_p + 2\zeta\omega_n)s^2 + (\omega_n^2 + 2n\zeta\omega_n)s + n_p\omega_n^2 \quad (58)$$



Renombrando los coeficientes de diseño:

$$s^3 + \beta_1 s^2 + \beta_2 s + \beta_3 \quad (59)$$

Aplicando el método de asignación de polos:

$$s^3 + (c + bd_2)s^2 + (bd_1)s + bd_0 = s^3 + \beta_1 s^2 + \beta_2 s + \beta_3 \quad (60)$$

La frecuencia natural para un 5% de tolerancia es [13]:

$$\omega_n = \frac{3}{\zeta t_{ss}} \text{ [Hz]} \quad (61)$$

El factor de amortiguamiento deseado, [13] es:

$$\zeta = \frac{\ln\left(\frac{MP}{100\%}\right)^2}{\pi^2 + \ln\left(\frac{MP}{100\%}\right)^2} \quad (62)$$

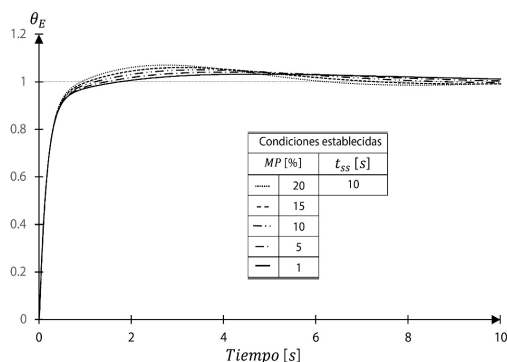
Resolviendo el sistema de ecuaciones y encontrando las ganancias del controlador [7]:

$$K_p = \frac{\beta_2}{b} \quad (63)$$

$$K_i = \frac{\beta_3}{b} \quad (64)$$

$$K_d = \frac{\beta_1 - c}{b} \quad (65)$$

## 5. Simulación de las condiciones de arranque del sistema aplicando el controlador PID



$T_{ER}$	-20	$\text{°C}$
$T_{EVAP}$	-35	$\text{°C}$
$\dot{m}$	0.0272	kg/s
$x$	0.587	-

$D_E$	0.0127	m
$U$	2.082	kW/m <sup>2</sup> °C
$A_E$	0.1126	m <sup>2</sup>
$\Delta T_C$	27.23	°C
$b$	0.3326	-
$c$	1.1088	-

En esta sección se muestran los resultados obtenidos para el sistema cuando se utiliza como fluido refrigerante al bióxido de carbono, de forma análoga los resultados que se obtienen con el NH<sub>3</sub> muestran un comportamiento similar, variando en un 50% menor las constantes  $k_p$  y  $k_d$ , sin embargo, la  $k_i$  es el doble del valor que se requiere cuando se opera con CO<sub>2</sub>.

Para un ciclo simple de refrigeración por compresión de vapor que retira una tonelada de refrigeración de carga térmica, temperatura del condensador de 45 °C, y una temperatura establecida del espacio a refrigerar de -20 °C, el evaporador trabaja con una diferencia de temperaturas de 15 °C, Tabla 2, el comportamiento del sistema se muestra en la figura 9.

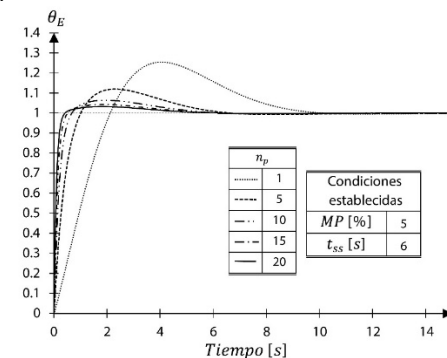


FIGURA 9. Variación en la ganancia del polo rápido

La ganancia  $n_p$  del polinomio rápido debe ser al menos de magnitud 20, de modo que el comportamiento se adecue a las condiciones establecidas. Figura 9.

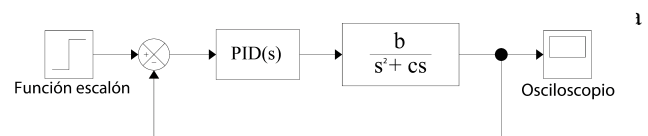


FIGURA 10. Variación del sobretiro



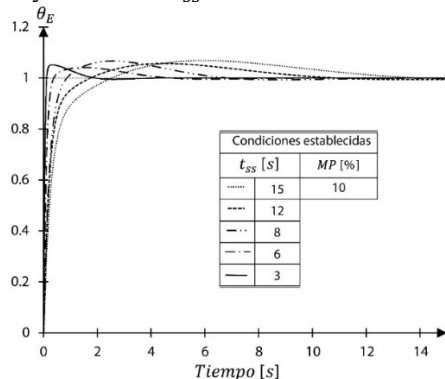


En la Figura 10 se muestra que se cumple el comportamiento establecido de variar el sobretiro o pico máximo  $MP$  y se observa que, cuando el sobretiro se establece cada vez de menor magnitud, el tiempo en el que  $\theta_E$  alcanza la referencia aumenta. Por la naturaleza de la planta, no se presentan sobretiros mayores al 10%.

Cuando  $\theta_E$  se estabiliza en la referencia, es decir en el valor de 1, la temperatura del refrigerante es igual a la temperatura establecida en el evaporador.

Así mismo, en la figura 10, el sobretiro es constante y se varía el tiempo de estabilidad, tal como se muestra en la figura 10:

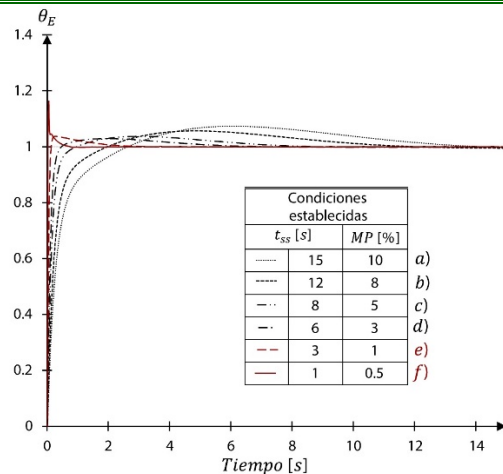
En la figura 11 se observa que, el controlador mantiene el pico máximo y adecua a las condiciones de tiempo de estabilidad, por consiguiente, el tiempo de respuesta  $t_r$  disminuye conforme  $t_{ss}$  decrece.



**FIGURA 11.** Variación del tiempo de estabilidad

El tiempo de respuesta es el tiempo en el que  $\theta_E$  tarda en alcanzar por primera vez el valor de referencia 1, mientras que, el tiempo de estabilidad  $t_{ss}$  es posterior al sobretiro.

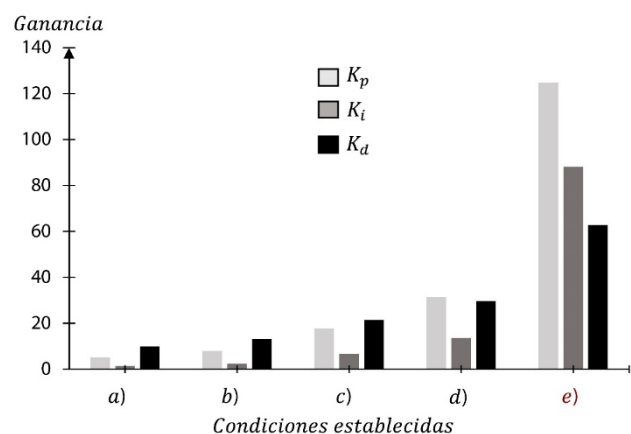
Variando el tiempo de estabilidad y sobretiro como se muestra en la figura 13:



**FIGURA 12.** Distintas condiciones en la variación de  $t_{ss}$  y  $MP$

En la figura 12 muestra que, las condiciones establecidas de a) hasta d) se presenta un comportamiento decreciente en el sobretiro, sin embargo, a medida que se reduce  $t_{ss}$  el pico máximo aumenta en e) y f). En la condición d) se tiene un sobretiro de 2.9 % mientras que en la condición e) es de 3.7 %.

Establecer condiciones rigurosas en el arranque ocasiona incrementos de sobretiro y además las constantes  $K_p$ ,  $K_i$  y  $K_d$  aumentan de forma exponencial a razón de la figura 13.

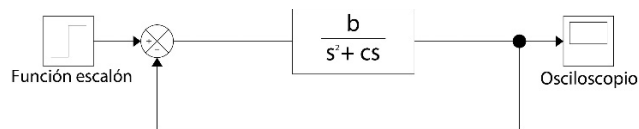


**FIGURA 13.** Aumentos en las ganancias del controlador PID

En resumen con respecto a las figuras 12 y 13, se afirma que, existe un tiempo de estabilidad y sobretiro establecido con mejor estabilidad de respuesta, en este caso la condición d) es la adecuada.

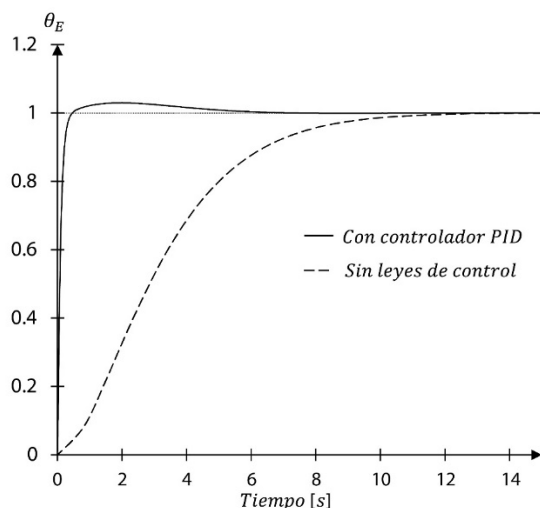
## 7. Comparación de aplicar control PID a un SRC:





**FIGURA 14.** Modelo dinámico sin leyes de control

A partir de la simulación del modelo sin leyes de control como se muestra en la figura 14, se compara con respecto a la aplicación del control PID utilizando la condición d) para la misma planta o modelo dinámico de la sección 6.



**FIGURA 15.** Modelo dinámico sin control PID

Para el modelo dinámico sin leyes de control, el tiempo de respuesta del sistema es de 19 segundos, el tiempo de estabilidad es también de 19 segundos, y su sobretiro es del 0 %, por otra parte, aplicar un controlador PID con la condición d), el tiempo de respuesta es de 1.5 segundos, el tiempo de estabilidad es aproximadamente de 8.4 segundos, y su sobretiro del 3 %. Figura 15.

## 7. Conclusiones

El modelo dinámico para obtener el control térmico del evaporador que se desarrolla en este trabajo muestra que, al aplicar un controlador PID se redujo en un 92 % el tiempo de respuesta y en un 55.8 % el tiempo de estabilidad, sin embargo, se presenta un sobretiro del 3 %.

En conclusión, aplicar el control PID al arranque del compresor reduce considerablemente el tiempo de enfriamiento, por su implementación se presenta un sobretiro, así como ocurre en el control On – Off. Sin

embargo, en el control PID se establece las condiciones estables, donde el sobretiro y tiempo de estabilidad son controlados. Este tipo de sistemas es idóneo para sistemas que utilizan una tarifa eléctrica por consumo en kWh y no para periodos de punta debido al sobretiro que es mínimo, pero que no se puede anular con la aplicación del control PID.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores del trabajo agradecen el apoyo económico otorgado por la Secretaría de Educación Pública para el Fortalecimiento de Cuerpos Académicos.

## REFERENCIAS

- [1]. Chen, C., & Lu, J. (2019). *Design of self-tuning SISO partial-form model-free adaptive controller for vapor-compression refrigeration system*. *IEEE Access*, 7, 125771-125782.
- [2]. Rodríguez, D. et al. (2018). *Robust and Decoupling Approach to PID Control of Vapour-compression Refrigeration Systems*, *International Federation of Automatic Control*, 51(4), 698-703.
- [3]. Belman-Flores, J. M. et al. (2013). *CO2 como refrigerante: del pasado al futuro*, *Acta Universitaria. Universidad de Guanajuato*, 23(2), 5-12.
- [4]. Aramburú, A. (2017). *Diseño y simulación de control avanzado para un sistema de refrigeración aplicado a la industria agroalimentaria (Tesis de Máster en Ingeniería Mecánico-Eléctrica con Mención en Automática y Optimización)*. *Universidad de Piura. Facultad de Ingeniería*.
- [5]. Cengel, Y. et al. (2012). *Termodinámica*, Séptima edición, McGraw Hills.
- [6]. Salazar, M. (2013). *Análisis teórico del control térmico para un sistema de refrigeración por compresión mecánica con bióxido de carbono en estado subcrítico y supercrítico*. *Universidad Nacional Autónoma de México*.
- [7]. Salazar, M., & Méndez, F. (2014). *PID control for a single-stage transcritical CO2 refrigeration cycle*. *Applied Thermal Engineering*, 67(1-2), 429-438.





- [8]. Incropera, P. et al. (1999). *Fundamentos de transferencia de calor*, Cuarta edición, Pearson.
- [9]. D. Miranda Idrovo. (2008). *Evaluación y modificación de correlaciones para transferencia de calor para R22 en ebullición forzada dentro de tubos lisos y microaleteados. Escuela superior politécnica del litoral.*
- [10]. Táboas-Touceda, F. (2007). *Estudio del proceso de ebullición forzada de la mezcla Amoniaco/Agua en intercambiador de placas para equipos de refrigeración por absorción. Universitat Rovira I Virgili.*
- [11]. Mott, L. (1996). *Mecánica de fluidos aplicada*, Cuarta edición, Pearson.
- [12]. Martínez-Hernández, U. et al. (2019), *Control PID Convencional con Filtro Pasa Bajas para el control de un Motor de CD*. REIA, 5, 16-19.
- [13]. Gil-Nobajas, J.J. et al. (2010), *Fundamentos de control automático de sistemas continuos y muestreados. Universidad de Navarra.*
- [14]. Ogata, K. (2003), *Ingeniería de Control Moderna*, Pearson.

acondicionado, por lo cual empecé a trabajar con el Dr. Martín Salazar Pereyra y es por ello que contribuí a este artículo.



**Dr. Wenceslao Cuauhtémoc Bonilla Blancas.**

Docente e investigador del Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, División de Ingeniería Mecatrónica e Industrial, en Ecatepec, Estado de México. Su formación en el área de ingeniería química en la Universidad Autónoma Metropolitana UAM Iztapalapa, le ha permitido dedicar su investigación principalmente en el área de energías alternas renovables: biocombustibles, energía solar y eólica; caracterización y limpieza de biogás y otros biocombustibles; diseño, construcción o selección de tecnología de biorreactores; modelado matemático de biorreactores; instrumentación y control de biorreactores. Tiene el Reconocimiento PRODEP, con diversas publicaciones en revistas indizadas y proyectos con financiamiento. Así como estancias de investigación internacionales.

**Dr. Martín Salazar Pereyra.** Obtuvo el doctorado en Ingeniería Mecánica de la Universidad Autónoma Nacional de México, México en 2013. Es profesor de tiempo completo en el Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, México. Actualmente es miembro del Sistema Nacional de Investigadores del CONACYT. Ha publicado y presentado diversos trabajos en congresos nacionales e internacionales así como en revistas indexadas y arbitradas. Sus intereses de investigación incluyen: diseño y simulación de centrales eléctricas; y exergía y método exergoeconómico aplicado a procesos energéticos y otros sistemas de energías renovables.

**Jesús Mendoza Quiroz** Alumno de Maestría en Eficiencia Energética y Energías Renovables del Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, El área de investigación principal son los ciclos de refrigeración por compresión de vapor, aire acondicionado y sistemas de enfriamiento. Surgió un interés y pasión al cursar la materia de Refrigeración y Aire







## Aislamiento e identificación de hongos etanologénicos y lignocelulolíticos para la producción de etanol 2G

HECTOR MANUEL FONSECA PERALTA<sup>2</sup>, DENISSE AYLIN NORZAGARAY QUEVEDO<sup>2</sup>,  
REBECA ASTORGA TREJO<sup>1</sup>, IGNACIO CONTRERAS ANDRADE<sup>2</sup> AND CLAUDIA  
CASTRO MARTINEZ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Politécnico Nacional, Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional Unidad Sinaloa, Departamento de Biotecnología Agrícola, Guasave, Sinaloa, 81101, México

<sup>2</sup>Universidad Autónoma de Sinaloa, Facultad de Ciencias Químico Biológicas, Culiacán, Sinaloa, 80010, México

Autor de Correspondencia: Claudia Castro Martínez (e-mail: [clcastro@ipn.mx](mailto:clcastro@ipn.mx)).

Se agradece al proyecto **SAGARPA-CONACYT** No. 291143 y a los proyectos **IPN-SIP**: 20201422 y 20210227 por el financiamiento otorgado.

**RESUMEN** Unos de los principales retos en la producción de etanol de segunda generación (2G) es la bioconversión de lignocelulosa a etanol. Diversos métodos son utilizados, siendo el más prometedor aquel que incluye la hidrólisis directa de celulosa y hemicelulosa y, la fermentación simultánea de hexosas y pentosas por un solo microorganismo. Debido a que este tipo de bioproceso permite la reducción de etapas en el proceso y es más amigable con el medio ambiente. Este proceso es conocido como Bioproceso Consolidado (CBP, por sus siglas en inglés). Sin embargo, se conocen pocas especies de microorganismos con estas características. Por esta razón, se planteó como objetivo aislar e identificar hongos con actividad etanologénica y lignocelulolítica. Mediante pruebas bioquímicas en diferentes sustratos se evaluó la producción de enzimas como celulasas y xilanasas. Así como en fermentaciones con glucosa y xilosa se evaluó la producción de etanol. Esta estrategia de cribado permitió identificar tres cepas C6a, C7a, y C1502 capaces de desarrollar un CBP para la producción de bioetanol 2G. Los resultados mostraron que los tres hongos son productores de celulasas y xilanasas. El mayor rendimiento porcentual del teórico máximo de etanol en glucosa fue del 73.13% por la cepa C6a y en xilosa de 20.53% por la cepa C1502. Posteriormente, con la aplicación de análisis morfológicos, y de herramientas moleculares como la amplificación y secuenciación de ADN se logró identificar estas especies. La

primera fue *Fusarium equiseti* C6A de la cual se obtuvo una secuencia consenso de 493 pb con número de acceso MN128958 en el NCBI. Las otras fueron *Fusarium verticilloides* C7A y *Mucor circinelloides* C1502, con 414 y 514 pb, y números de acceso MN128959 y MN128960, respectivamente. De este estudio se puede concluir la existencia de microorganismos silvestres capaces de adaptarse a estrategias complejas que puede favorecer la eficiencia en la producción de biocombustibles.

**PALABRAS CLAVE:** *Fusarium*, *Mucor*, etanol, biomasa lignocelulósica.

### 1. INTRODUCCIÓN

La demanda energética mundial se encuentra en constante aumento mientras que el acceso a yacimientos de petróleo es cada vez más complicado y costoso, aunado al daño ambiental causado por el excesivo uso de combustibles fósiles [1]. Esta situación ha inducido a buscar fuentes alternas y sustentables de energía. De acuerdo con el Reporte Global de Energías Renovables [2], las energías renovables aportaron solo el 19.2%. Los biocombustibles, como un caso particular de energía renovable aportaron el 0.8% de la energía global, siendo 30.1 billones de litros de biodiésel y 98.3 billones de

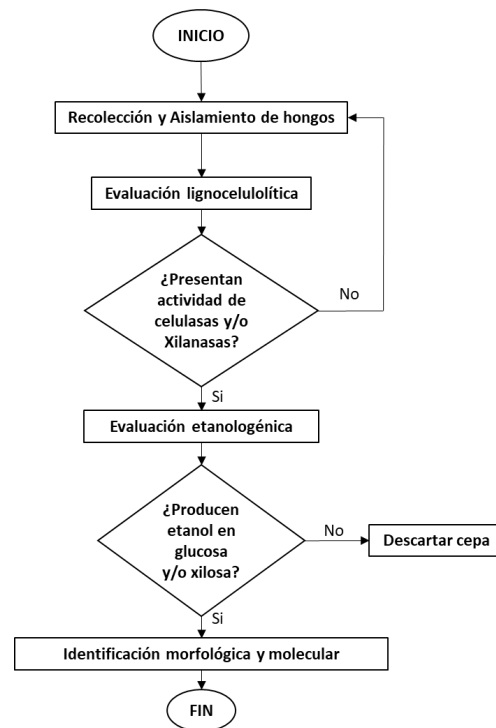




litros de bioetanol donde la principal fuente de producción es la biomasa. La producción de biocombustibles como el etanol se centra en procesos de conversión de biomasa azucarada y amilácea que provienen principalmente de materia prima destinada a la alimentación ej. arroz, maíz, y sorgo a este tipo de bioetanol se le conoce como de primera generación [3]. No obstante, el empleo de bioetanol de primera generación genera un desequilibrio en el sector alimentario suponiendo un riesgo en el suministro y seguridad de alimentos [4, 5]. A pesar de esta limitación, la biomasa posee una naturaleza multifacética que permite obtener bioetanol a partir de otras fuentes como la celulosa y hemicelulosa proveniente de residuos agroindustriales [5, 6] y de cultivos energéticos [7]. A este tipo de bioetanol se le conoce como de segunda generación (Bioetanol 2G) [3, 8]. La conversión de biomasa lignocelulósica ha resultado ser un reto en las diferentes etapas del bioproceso. Desde la optimización de pretratamientos, hidrólisis, fermentación de biomasa y destilación de etanol. Existen diversas investigaciones enfocadas en el desarrollo de tecnología para optimizar los costos y eficiencia en la producción de bioetanol de segunda generación. Algunos modelos propuestos son la hidrólisis y fermentación separada [9-11], sacarificación y fermentación simultánea [12, 13], sacarificación y cofermentación simultánea [14, 15] y los bioprocesos consolidados [14, 16-18]. Todos estos procesos involucran la intervención de microorganismos, como levaduras, hongos y bacterias, así como la aplicación de enzimas [16, 19]. En estos bioprocesos se ha reportado el uso de hongos del género *Fusarium*, *Mucor*, *Trametes* y *Flammulina* [20-29], que cuentan con la capacidad de enzimática para hidrolizar la lignocelulosa y fermentar azúcares como la glucosa y xilosa. La ventaja de utilizar microorganismos con ambas capacidades permite aumentar la eficiencia en la conversión de lignocelulosa a etanol. Por lo anterior, en este proyecto se llevó selección, cribado e identificación molecular de hongos con capacidad lignocelulolítica y etanologénica.

## 2. MATERIALES Y METODOS

En la Figura 1, se presenta la estrategia experimental utilizada para llevar a cabo este proyecto. Se llevó a cabo en dos etapas una de cribados para la selección de cepas, y la siguiente la identificación de estas.



**FIGURA 1.** Estrategia experimental para la selección, cribado e identificación de los hongos aislados.

### 2.1. Aislamiento

La recolección de hongos se realizó en tallos y ramas de moringa y otras fuentes de lignocelulosa en proceso de descomposición. Para el aislamiento de hongos ascomicetos se utilizó el material leñoso recolectado disuelto en agua esteril, se prepararon diluciones, y las alícuotas se añadieron en placas petri con agar papa dextrosa (PDA, por sus siglas en inglés) en condiciones asépticas utilizando campana de flujo laminar (Thermoscientific, A2 1385, USA), se dejaron en incubadora (Thermoscientific, Max Q 6000, USA) a 28 °C durante 3 a 5 días, a los primeros indicios de crecimiento de colonias se aislaron por separado nuevamente en placas petri con PDA. Finalmente, se realizaron cultivos monospóricos.

Para el caso de basidiomicetos, una vez recolectados los hongos se siguió el método de Chaparro, Rosas [30]. En el que se cortó un fragmento del cuerpo fructífero con tijeras quirúrgicas estériles y realizó una desinfección de las muestras agregando con una pipeta Pasterur hipoclorito de sodio (NaOCl) al 5 %, seguido de un lavado con agua estéril, posteriormente un lavado de etanol al 70 % y finalmente otro lavado con agua estéril. Posteriormente, se tomó el fragmento





del hongo desinfectado y se colocó en un medio de cultivo de PDA se dejaron en incubadora (Thermoscientific, Max Q 6000, USA.) a 28 °C durante 5 a 10 días, y se almacenaron a 4 °C. Todos los hongos aislados se conservaron por resiembra periódica en PDA y en agua estéril a 4 °C donde se almacenó micelio en tubos de vidrio de cultivo con agua estéril [31].

## 2.2. Evaluación lignocelulolítica

Para evaluar la actividad de celulasas, se utilizó carboximetilcelulosa (CMC) como fuente de carbono en un medio basal que consistió en una solución con las siguientes sales y concentraciones,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  5 g/L,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  1 g/L,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.5 g/L, extracto de levadura 0.1 g/L,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.001 g/L. Se agregó CMC al 2 % y agar al 1.6 %. Se esterilizó en autoclave (YAMATO, SK110c, JP) a 121 °C, 1.1 Kg/cm<sup>2</sup> por 15 minutos. Se vertió en placas Petri y se inoculó cada placa con su respectiva cepa en condiciones asépticas utilizando campana de flujo laminar (Thermoscientific, A2 1385, USA) y se almacenaron a 28 °C en incubadora (Thermoscientific, Max Q 6000, USA). El crecimiento del hongo era un indicativo de la producción de enzimas [32]. Para el caso de xilanasas, se preparó un cultivo en buffer de acetatos 25 mM de pH 5.5, se adicionó agar microbiológico en una concentración de 15 g/L, se esterilizó a 121 °C y 1.1 Kg/cm<sup>2</sup> por 15 minutos, se dejó enfriar hasta alcanzar los 60 °C y se agregó el sustrato AZCL-arabinosilano (Megazyme) al 0.1 %, se agitó y se vertió en placas petri. Se inoculó cada placa con su respectiva cepa y se incubó a 28 °C. Al hidrolizarse el sustrato se liberará el colorante AZCL manifestando un color azul que indicará la presencia de xilanasas [33].

## 2.3. Evaluación etanologénica

A los microorganismos productores de celulasas y xilanasas, se evaluaron para producir etanol a partir de glucosa y xilosa. Los medios de cultivo se prepararon utilizando como fuente de carbono glucosa o xilosa 20 g/L, extracto de levadura 10 g/L,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  10 g/L,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  2 g/L, y  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.5 g/L [23]. Se ajustó el pH a 5.0 utilizando potenciómetro (Thermoscientific, ORION STAR A211, USA) y adicionando ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) con un gotero. Posteriormente, se esterilizó en autoclave (YAMATO, SK110c, JP) a 121 °C, 1.1 Kg/cm<sup>2</sup> por 15 minutos. Cada matraz contenía un volumen de 150 mL de medio de cultivo y se inocularon condiciones asépticas utilizando campana de flujo laminar (Thermoscientific, A2 1385, USA). A continuación se almacenaron todos bajo las mismas condiciones de temperatura 28 °C y sin agitación [34] utilizando incubadora

(Thermoscientific, Max Q 6000, USA) durante un tiempo de 96 h. La toma de muestras se realizó cada 12 h [23].

La concentración de etanol se determinó por cromatografía de gases (Cromatógrafo Agilent Technologies, 6890N, USA), a través de un sistema de detección masas (Agilent, 5973 N, USA), con una columna Supelcowax-10 (30 m × 0.25 mm, df = 0.5 µm). El gas acarreador será helio a 10 psi. Para la cuantificación se realizarán curvas de calibración preparadas con diversos estándares de etanol al 0.5, 1, 5, 10 y 15 g/L (Anasontzis y col., 2011) utilizando un patrón de etanol absoluto 99.9 % (Sigma-Aldrich, USA). La muestra proveniente de la fermentación se centrifugó a 3030 x g por 15 min, y se extrajo el etanol con acetato de etilo utilizando la metodología de Gerchman, 2015.

La cuantificación de azúcares reductores se realizó por el método de DNS (Miller, 1959). Se preparó una curva de calibración con estándar de glucosa. Se leyó la absorbancia a 540 nm de longitud de onda en espectrofotómetro (Thermoscientific, Genesys 10S UV VIS, USA). Las muestras se centrifugaron a 3030 x g para precipitar los sólidos por 15 min. El sobrenadante se trató de igual manera que los estándares y se determinó la concentración utilizando la curva de calibración en mg/mL.

## 2.4. Identificación morfológica

Las cepas fúngicas se identificaron morfológicamente a través de sus características microscópicas observando sus esporas, hifas y micelio. El procedimiento consistió en realizar frotis de micelio y espora teñidos con azul lactofenol para su posterior visualización en microscopio (Labomed, CxL, MX) a 40X.

Para el caso de cepas presuntivas de *Fusarium* se realizó la observación de fialides en microscopio directa en cultivos de PDA con hojas de banano [35]. Además se observaron macroscópicamente a partir de las características de la colonia crecida en medio PDA.

## 2.5. Identificación molecular

El procedimiento para la extracción de ADN se realizó a partir de micelio cultivado en caldo YPD (extracto de levadura 10 g/L, peptona 20 g/L y glucosa 20 g/L) a 28°C, 150 rpm por 7 días. Posteriormente, el micelio se recuperó por centrifugación a 3030 x g por 5 min (centrifuga Eppendorf, 5702 r, US) descartando el sobrenadante. En un tubo de 1.5 mL se añadió 50 mg de micelio y 500 µL de solución DNAzol ® (Invitrogen, US), siguiendo las instrucciones del proveedor. La pastilla se resuspendió con 250 µL de agua ultrapura (mili-Q). La calidad del ADN se visualizó por electroforesis en gel





de Agarosa al 1% (p/v) con amortiguador TAE 1X (Tris-Acetato 40 mM, pH 8.0, EDTA 1 mM) a 100 V, 400 mA, por 25 min. El gel se tiñó con una solución de bromuro de etidio (0.01 µg/mL) y los productos se digitalizaron en presencia de luz ultravioleta con un fotodocumentador Chemidoc XRS (BIO-RAD, CA, USA).

Para Amplificación del gen espaciador transcrito interno (ITS, por sus siglas en inglés) se utilizó PCR (reacción en cadena de la polimerasa). El coctel de reacción se utilizaron 0.5 µL de polimerasa 5 U/L (go taq DNA polimerasa, US), 10 µL de buffer 5 X (go taq flexi buffer, US), 2.5 µL de solución de MgSO<sub>4</sub> 25 mM, 33 µL de agua libre de nucleasas y 1 µL de los oligos ITS1 (5'-TCCGTAGGTGAACCTGCGG-3') e ITS4 (5'-TCCTCCGCTTATTGATATGC-3') reportados por (Güzeldag y Colak, 2007), para amplificar el fragmento que abarca las regiones ITS1, 5.8 S e ITS2. La amplificación se realizó en un termociclador MULTIGENE (LabNet, USA), programado con un período inicial de desnaturalización a 95 °C por 2 min, seguido de 30 ciclos de 1 min a 95 °C (desnaturalización), 1 min a 55 °C (unión de iniciadores) y 1 min a 72 °C (extensión), con un período final de extensión a 72 °C por 5 min [36-39]. El producto amplificado se separó por electroforesis en gel de agarosa al 1 % (p/v) y bromuro de etidio, bajo las condiciones de 100 V 400 mA por 25 min. El producto amplificado correspondiente al amplicón esperado se cortó del gel y se purificó utilizando kit QIAquick (Qiagen, US). Se evaluó la cantidad y calidad del ADN purificado por espectrometría mediante la relación O.D. 260/280 nm este en un rango de 1.7-2.0 utilizando Nanodrop 2000 y como blanco la solución EB del kit de purificación.

Las muestras se secuenciaron por el método de terminación de cadena de Sanger y col. (1977), [40] en la Unidad de secuenciación del LANGEBO, Cinvestav en Irapuato, Guanajuato.

El análisis de la secuencia obtenida se realizó en un programa informático de alineamiento de secuencias de ADN, Editseq y se compararon mediante el BLAST (Basic Local Alignment Search Tool) para verificar la edición de la secuencia. Posteriormente, se depositaron en el banco de genes del NCBI mediante la plataforma *bank it*, para obtener los números de acceso.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 3.1. Evaluación lignocelulolítica

En la Tabla 1, se muestran los resultados obtenidos de la evaluación lignocelulolítica. De un total de 19 cepas, el 100 %

mostró actividad presuntiva de celulasas al crecer en CMC. El 89.5% de las cepas mostró actividad de xilanasas.

**TABLA 1. Actividad cualitativa de celulasas y xilanasas en hongos aislados.**

Cepas	Enzima	Celulasa	Xilanasas
	Sustrato	CMC	AZCL-AX
1a		+	+
1b		+	-
3a		+	+
3b		+	+
3c		+	+
3d		+	+
5a		+	+
5b		+	+
6a		+	+
7a		+	+
7b		+	+
7c		+	+
1502		+	+
1503		+	+
1504		+	+
1505		+	+
1506		+	+
1507		+	-
1508		+	+

### 3.2. Evaluación etanológica

De las 19 cepas evaluadas, solo 3 cepas produjeron etanol, que representan el 15.5 % del total de aislados. Las cepas con capacidad etanológica fueron la C6a, la C7a y la C1502. En la Tabla 2 se presentan los rendimientos obtenidos a partir de las fermentaciones en glucosa y xilosa.

**TABLA 2. Rendimiento y productividad de etanol en glucosa y xilosa**

Sustrato	Glucosa			Xilosa		
	E	Y	P	E	Y	P
Cepa						
<i>Fusarium</i> sp. (C6a)	7.48	0.37 <sup>a</sup>	1.87 <sup>a</sup>	1.38	0.07 <sup>b</sup>	0.46 <sup>b</sup>
<i>Fusarium oxysporum</i> (C7a)	4.22	0.21 <sup>b</sup>	1.05 <sup>b</sup>	1.73	0.09 <sup>ab</sup>	0.69 <sup>a</sup>
<i>Mucor circinelloides</i> (C1502)	3.67	0.18 <sup>c</sup>	0.92 <sup>c</sup>	2.10	0.11 <sup>a</sup>	0.70 <sup>a</sup>





\*Letras diferentes indican diferencia significativa. Tukey ( $\alpha=0.05$ ). (Solo para cepas evaluadas en este trabajo)

E: Concentración máxima de etanol, g/L

Y: Rendimiento de etanol, g de etanol/g de fuente de carbono

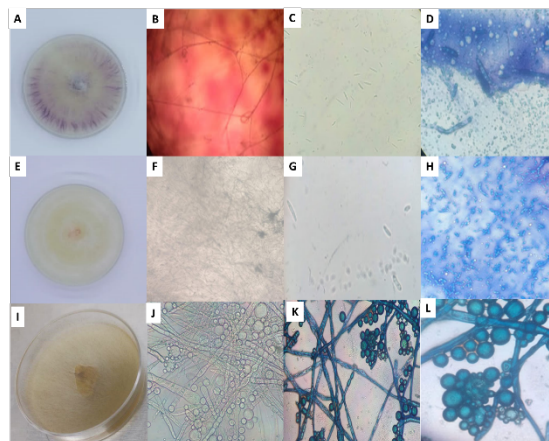
P: Productividad, g/L.d

La cepa C6a tuvo mejor rendimiento en cuanto a la producción de etanol a partir de glucosa. Mientras que la cepa C1502 obtuvo el mayor rendimiento de etanol a partir de xilosa. Las productividades en glucosa, todas son cercanas a 1, lo que representa una conversión del sustrato en etanol buena con respecto al tiempo de fermentación. Sin embargo, en la fermentación de xilosa las productividades oscilaron entre 0.46 a 0.70 (g/l.d).

### 3.3. Identificación morfológica y molecular

De acuerdo con el catálogo de Leslie y col. (2006), para la identificación morfológica de *Fusarium*, se determinó que la cepa C6a pertenecen a este género (Figura 2, E-H), ya que presentaron macroconidias fusiformes (en forma de vainas) en microscopio a 40 X. La cepa C6a no presentó fialides. En la morfología de colonia presentó micelio blanco algodonoso y aéreo, con pigmentación anaranjada en la base y colonia de forma irregular. Debido a las similitudes morfológicas en macro- y micro- con otras especies de *Fusarium* la cepa C6a se identificó morfológicamente como *Fusarium* sp. La cepa C7a presentó fialides muy similares a la de la especie *Fusarium oxysporum* (Figura 2, A-D). Aunque, la morfología de colonia propia del género con micelio algodonoso blanco y aéreo de color blanco. La forma de la colonia es irregular y se observaron pigmentos morados en la base del cultivo, es muy parecida a la especie *Fusarium verticilloides*. Acorde con Leslie y col. (2006), determinar una especie morfológicamente para el género *Fusarium* es muy difícil debido a las similitudes microscópicas y la variedad de pigmentos que una sola especie puede presentar en una solo medio de cultivo (Leslie y col., 2006). Debido a lo anterior la cepa C7a se denominó *Fusarium* sp. La cepa C1502, se aisló de un cuerpo fructífero o basidiocarpio el cual era perenne, pileado (sombrero) sin estípite o tallo. De consistencia leñosa o semejante al corcho. Superficie superior plana, surcada, glabra, con una costra distintiva, al principio rojiza y brillante a café. De acuerdo a estas características el cuerpo fructífero es de apariencia muy similar a la del género *Ganoderma*. Sin embargo, la morfología de colonia no corresponde a este género. Las características de la cepa (C1502) indican que el hongo aislado corresponde al género *Mucor*. En la Figura 2, I-L, se muestra que la colonia con crecimiento irregular y micelio aéreo de coloración gris. La morfología microscópica indica crecimiento filamentososo y levaduriforme. Por lo tanto se deduce que es un hongo dimorfo. Entre los hongos dimorfos

reportados con actividad etanológica y lignocelulolítica se encuentran los zigomicetos del género *Rhizopus* y *Mucor*.



**FIGURA 2.** Morfología de los hongos aislados, A-D corresponde a cepa C7a, E-H a la cepa C6a y de la I-L a la cepa C1502.

La identificación molecular, permitió identificar estas cepas al taxón especie. En la Figura 4, se muestran los amplicones obtenidos con aproximación a los 500 pares de base (pb). De la cepa C6a se obtuvo una secuencia consenso de 493 pb. Para la cepa C7a de 414 pb y para la cepa C1502 la secuencia consenso fue de 514 pb. Las secuencias ITS1, 5.8S ARNr e ITS2 fueron depositadas en Genbank a través de la plataforma *Bank it*. Una vez aceptada se originó un reporte con el número de acceso y características que describen la secuencia. En la Tabla 3 se presenta los números de accesos designados y la homología y con la especie más cercana para las tres cepas.

**TABLA 3.** Identificación molecular de las levaduras aisladas comparando las secuencias de la región ITS del ADNr usando el programa Nucleotide BLAST (BLAST-N).

Cepa	Tamaño de secuencia (pb)	Especie más cercano	Homologo <sup>b</sup>	Identidad <sup>c</sup> (%)
MN128958.1	493	<i>Fusarium equiseti</i>	MN453378.1	97.3
MN128959.1	414	<i>Fusarium verticilloides</i>	KX70194.1	97.07
MN128960.1	514	<i>Mucor circinelloides</i>	AF412286.1	100

<sup>a</sup> Tamaño en pares de bases (pb) de la región ITS ADNr (18S ARNr parcial, ITS1 completo, 5.8S ARNr completo, ITS2 completo, 18S ARNr parcial) de los amplicones obtenidos con los iniciadores universales ITS1 and ITS4.

<sup>b</sup> Secuencia con la homología más alta a nuestro aislado.





° Porcentaje de nucleótidos idénticos en la secuencia, obtenidos de la región ITS ADNr con la secuencia relativa más cercana encontrados en la base de datos GenBank.

## 4. CONCLUSIONES

Fue posible identificar tres cepas nativas de Sinaloa con actividad lignocelulolítica, para celulasas y xilanasas. Además, resultaron tener actividad etanológica. La identificación morfológica permitió definir solo a nivel de taxón género a la cepa C1502 como *Mucor* y a las cepas C6a y C7a como *Fusarium*. Las cepas C6A, C7A y C1502 se identificaron molecularmente hasta el taxon especie y corresponden a *Fusarium equiseti* (MN128958), *Fusarium verticilloides* (MN128959) y *Mucor circinelloides* (MN128960) respectivamente con sus números de acceso otorgados por el banco de genes NCBI.

De acuerdo a este estudio los hongos nativos aislados de Sinaloa presentan potencial para la producción de etanol 2G, en bioprocesos como SCFS y CBP. El rendimiento más alto en glucosa se obtuvo con la cepa de *Fusarium equiseti* 0.37 g etanol/ g glucosa. En cuanto a la producción de etanol con xilosa el rendimiento más alto se obtuvo con *Mucor circinelloides* 0.11 g etanol/ g xilosa. Actualmente, realizan optimizaciones de las condiciones de cultivo para mejorar los rendimientos en glucosa y xilosa por *Mucor circinelloides* C1502. Principalmente, las fermentaciones en xilosa, para el aprovechamiento de biomasa como la hemicelulosa. Debido a la importancia industrial de este hongo por su capacidad de producir enzimas, etanol, xilitol, ácidos grasos y carotenoides. Nuestros estudios más reciente se han enfocado en este hongo desde nivel ingenieril hasta proteómico.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la FCQB, UAS por la facilitación de sus instalaciones. Y de igual manera al IPN, CIIDIR SINALOA por el apoyo y asesoría otorgada para la realización de este proyecto. Hector Manuel Fonseca Peralta, Denisse Aylin Norzagaray Quevedo y Rebeca Astorga Trejo agradecen la beca otorgada por el CONACyT para realizar estudios de posgrado.

## REFERENCIAS

- [1]. SENER, *Análisis y propuesta para la introducción de etanol anhidrido en las gasolinas que comercializa Pemex*. 2013.
- [2]. REN21, *Renewables 2015 global status report*. 2015: REN21.
- [3]. Lennartsson PR, P Erlandsson, and MJ Taherzadeh, *Integration of the first and second generation bioethanol processes and the importance of by-products*. Bioresource technology, 2014. **165**: p. 3-8.
- [4]. Barros-Rios J, et al., *Biomass, sugar, and bioethanol potential of sweet corn*. GCB Bioenergy, 2015. **7**(1): p. 153-160.
- [5]. Ingale S, SJ Joshi, and A Gupte, *Production of bioethanol using agricultural waste: banana pseudo stem*. Brazilian Journal of Microbiology, 2014. **45**(3): p. 885-892.
- [6]. Anwar Z, M Gulfranz, and M Irshad, *Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review*. Journal of Radiation Research and Applied Sciences, 2014. **7**(2): p. 163-173.
- [7]. Nava-García FJ and XR Doldán-García, *Cultivos energéticos*. Agricultura, sociedad y desarrollo, 2014. **11**(1): p. 25-34.
- [8]. Sims REH, et al., *An overview of second generation biofuel technologies*. Bioresource Technology, 2010. **101**(6): p. 1570-1580.
- [9]. Brethauer S and CE Wyman, *Review: Continuous hydrolysis and fermentation for cellulosic ethanol production*. Bioresource Technology, 2010. **101**(13): p. 4862-4874.
- [10]. Fernandes MC, et al., *Enzymatic saccharification and bioethanol production from *Cynara cardunculus* pretreated by steam explosion*. Bioresource Technology, 2015. **186**: p. 309-315.
- [11]. Li J, et al., *One-pot simultaneous saccharification and fermentation: A preliminary study of a novel configuration for cellulosic ethanol production*. Bioresource Technology, 2014. **161**: p. 171-178.
- [12]. Sukumaran RK, et al., *Cellulase production using biomass feed stock and its application in lignocellulose saccharification for bio-ethanol production*. Renewable Energy, 2009. **34**(2): p. 421-424.
- [13]. Tomás-Pejó E, et al., *Comparison of SHF and SSF processes from steam-exploded wheat straw for ethanol production by xylose-fermenting and robust glucose-fermenting *Saccharomyces cerevisiae* strains*. Biotechnology and bioengineering, 2008. **100**(6): p. 1122-1131.
- [14]. den Haan R, et al., *Progress and challenges in the engineering of non-cellulolytic microorganisms for consolidated bioprocessing*. Current Opinion in Biotechnology, 2015. **33**: p. 32-38.





- [15]. Patel MA, et al., *Simultaneous Saccharification and Co-Fermentation of Crystalline Cellulose and Sugar Cane Bagasse Hemicellulose Hydrolysate to Lactate by a Thermotolerant Acidophilic Bacillus sp.* Biotechnology Progress, 2005. **21**(5): p. 1453-1460.
- [16]. Dionisi D, et al., *The potential of microbial processes for lignocellulosic biomass conversion to ethanol: a review.* Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2015. **90**(3): p. 366-383.
- [17]. Du R, et al., *Cellulosic ethanol production by natural bacterial consortia is enhanced by Pseudoxanthomonas taiwanensis.* Biotechnology for Biofuels, 2015. **8**(1): p. 10.
- [18]. Klein-Marcuschamer D and HW Blanch, *Renewable fuels from biomass: Technical hurdles and economic assessment of biological routes.* AIChE Journal, 2015. **61**(9): p. 2689-2701.
- [19]. Amore A and V Faraco, *Potential of fungi as category I Consolidated BioProcessing organisms for cellulosic ethanol production.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. **16**(5): p. 3286-3301.
- [20]. Maehara T, et al., *Ethanol production from high cellulose concentration by the basidiomycete fungus Flammulina velutipes.* Fungal Biology, 2013. **117**(3): p. 220-226.
- [21]. Okamoto K, et al., *Production of ethanol by the white-rot basidiomycetes Peniophora cinerea and Trametes suaveolens.* Biotechnology Letters, 2010. **32**(7): p. 909-913.
- [22]. Okamoto K, et al., *Direct ethanol production from starch, wheat bran and rice straw by the white rot fungus Trametes hirsuta.* Enzyme and Microbial Technology, 2011. **48**(3): p. 273-277.
- [23]. Okamoto K, et al., *Bioconversion of xylose, hexoses and biomass to ethanol by a new isolate of the white rot basidiomycete Trametes versicolor.* SpringerPlus, 2014. **3**(1): p. 121.
- [24]. Anasontzis GE, et al., *Metabolic Engineering of Fusarium oxysporum to Improve Its Ethanol-Producing Capability.* Frontiers in Microbiology, 2016. **7**: p. 632.
- [25]. Anasontzis GE, et al., *Homologous overexpression of xylanase in Fusarium oxysporum increases ethanol productivity during consolidated bioprocessing (CBP) of lignocellulosics.* Journal of Biotechnology, 2011. **152**(1-2): p. 16-23.
- [26]. de Almeida MN, et al., *Direct ethanol production from glucose, xylose and sugarcane bagasse by the corn endophytic fungi Fusarium verticillioides and Acremonium zeae.* Journal of Biotechnology, 2013. **168**(1): p. 71-77.
- [27]. Paschos T, C Xiros, and P Christakopoulos, *Ethanol effect on metabolic activity of the ethalogenic fungus Fusarium oxysporum.* BMC Biotechnology, 2015. **15**: p. 15.
- [28]. Abtahi Z, et al., *Ethanol production by Mucor indicus at high glucose and ethanol concentrations.* Vol. 22. 2010. 83-89.
- [29]. Lübbehüsen TL, J Nielsen, and M McIntyre, *Aerobic and anaerobic ethanol production by Mucor circinelloides during submerged growth.* Applied Microbiology and Biotechnology, 2004. **63**(5): p. 543-548.
- [30]. Chaparro DF, DC Rosas, and A Varela, *Aislamiento y evaluación de la actividad enzimática de hongos descomponedores de madera (Quindío, Colombia).* Revista Iberoamericana de Micología, 2009. **26**(4): p. 238-243.
- [31]. Bueno L and R Gallardo, *Preservación de hongos filamentosos en agua destilada estéril.* Rev Iberoam Micol, 1998. **15**(3): p. 166-168.
- [32]. Pointing SB, *Qualitative methods for the determination of lignocellulolytic enzyme production by tropical fungi.* Fungal Diversity, 1999.
- [33]. Phalip V, et al., *Plant cell wall degradation with a powerful Fusarium graminearum enzymatic arsenal.* J Microbiol Biotechnol, 2009. **19**(6): p. 573-581.
- [34]. Elisashvili V, E Kachlishvili, and M Penninckx, *Effect of growth substrate, method of fermentation, and nitrogen source on lignocellulose-degrading enzymes production by white-rot basidiomycetes.* Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 2008. **35**(11): p. 1531-1538.
- [35]. Leslie JF, BA Summerell, and S Bullock, *The Fusarium laboratory manual.* Vol. 2. 2006: Wiley Online Library.
- [36]. Suárez-Medellín J, et al., *Caracterización morfológica y molecular de una cepa silvestre mexicana perteneciente al género Ganoderma.* Revista mexicana de micología, 2012. **36**: p. 33-40.
- [37]. Moncalvo J-M, H-H Wang, and R-S Hseu, *Phylogenetic relationships in Ganoderma inferred from the internal transcribed spacers and 25S ribosomal DNA sequences.* Mycologia, 1995. **87**(2): p. 223-238.
- [38]. Vilgalys R and M Hester, *Rapid genetic identification and mapping of enzymatically amplified ribosomal DNA from several*



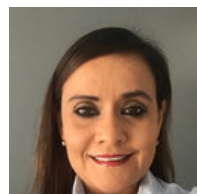


*Cryptococcus species*. Journal of Bacteriology, 1990. **172**(8): p. 4238-4246.

- [39]. Pineda-Hidalgo KV, et al., *Characterization of free amino acid QTLs in maize opaque2 recombinant inbred lines*. Journal of Cereal Science, 2011. **53**(2): p. 250-258.
- [40]. Sanger F, S Nicklen, and AR Coulson, *DNA sequencing with chain-terminating inhibitors*. Proceedings of the national academy of sciences, 1977. **74**(12): p. 5463-5467.



- **Hector Manuel Fonseca Peralta.** Nacionalidad: Mexicana  
Maestro en Ciencias con Orientación en Biotecnología Ambiental egresado de la Universidad Autónoma de Sinaloa. Laboratorio de Biocombustibles N. 22 (2015- 2017). Candidato a Dr. en Ciencias con Orientación en Biotecnología Ambiental. Universidad Autónoma de Sinaloa, Culiacán, Sinaloa, México.  
Línea de investigación: Diseño de Bioprocesos, Biocombustibles, Microbiología, Proteómica y Cromatografía.



- **Claudia Castro Martínez.** Nacionalidad: Mexicana. (2004-2007) Doctora en Ciencias en Ingeniería de Procesos y Medio Ambiente egresada del Instituto Nacional Politécnico de Toulouse, Francia. Laboratorio de Ingeniería Química. (2008-2010) Estancia Posdoctoral en FCBQ-UAS Sinaloa, México y CINVESTAV Unidad Irapuato. (2010- a la fecha) Profesor Investigador Titular B. Responsable del Laboratorio de Bioenergéticos del IPN, CIIDIR SINALOA. Línea de investigación: establecimiento de tecnologías de producción de biocombustibles: bioetanol (1G y 2G) y biodiésel. Miembro del Sistema Nacional de Investigadores Nivel I y Miembro de la Red de Biotecnología del IPN.



- **Ignacio Contreras Andrade.** Nacionalidad: Mexicana.  
Doctorado y Maestría en Ingeniería Química. Universidad Autónoma Metropolitana, Ciudad de México, México. Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, (2002-2009). Profesor Investigador. Responsable del Laboratorio de biocombustibles y catalisis heterogenea, UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SINALOA. Línea de investigación: Establecimiento y escalamiento para la producción de biocombustibles: biodiesel y bioetanol.



- **Denisse Aylin Norzagaray Quevedo.** Nacionalidad: Mexicana.  
Lic. En Biotecnología Genómica. Universidad Autónoma de Sinaloa, Culiacán, Sinaloa, México. (2013- 2018). Candidata a MC en Ciencias con Orientación en Biotecnología Ambiental. Universidad Autónoma de Sinaloa, Culiacán, Sinaloa, México. (2020- 2022). Línea de investigación: Biocombustibles, Biología Molecular, Microbiología, Bioprocesos.



- **Rebeca Astorga Trejo.** Nacionalidad: Mexicana  
Ingeniero Químico. Instituto Tecnológico de Sonora. (2015-2019). Candidato a MC en recursos naturales y medio ambiente. Instituto Politécnico Nacional, CIIDIR Sinaloa. Guasave, Sinaloa, México.  
Línea de investigación: Biocombustibles, Bioprocesos, Bioquímica. (2018- 2022).





## Producción de etanol a partir de frutas de rezago en un biorreactor con células inmovilizadas

L.C ANTONIO-NARCIZO<sup>a</sup>, J.C. GARCÍA-MARTÍNEZ<sup>a</sup>, J.A. COLÍN-LUNA<sup>a</sup>, M.M. GONZÁLEZ-BRAMBILA<sup>a</sup>,  
H.H LEÓN-SANTISTEBÁN <sup>\*a</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, CP 02200, Col. Reynosa Tamaulipas, Cd. de México, México.

\*hels@azc.uam.mx

**RESUMEN** La conversión de residuos orgánicos en biocombustibles representa actualmente una de las alternativas más económicas para disminuir la utilización de combustibles fósiles. Combustibles como el bioetanol pueden ser producidos mediante fermentación de residuos orgánicos con alto contenido de azúcares fermentables por microorganismos facultativos; como la levadura *Saccharomyces cerevisiae*. En el presente trabajo de investigación se muestra la producción de bioetanol a partir de una mezcla de frutas de rezago de la comunidad de Tres Valles Veracruz, en un reactor batch con células de *S. cerevisiae* inmovilizadas en espuma de poliuretano. El extracto rico en azúcares se trabajó sin ningún pretratamiento químico. La producción de bioetanol se evaluó con tres diferentes concentraciones iniciales de azúcares reductores (11.8, 38, y 48 g L<sup>-1</sup>), y se encontró que, a mayor concentración de azúcares reductores en el medio de producción, mayor producción y productividad de bioetanol se obtiene. La mayor producción de bioetanol se alcanzó en tiempo cortos de fermentación, entre 12 y 48h, obteniendo productividades entre  $0.05 \pm 0.002$  y  $1.017 \pm 0.048$  g etanol/L\*h.

**PALABRAS CLAVE:** Fermentación, Bioetanol, Residuos frutales, *Saccharomyces cerevisiae*, inmovilización.

### 1. Introducción

En la actualidad lo más rentable y de gran importancia es la energía y la seguridad ambiental que han impulsado la demanda de una fuente de energía alternativa y ecológica [1], ya que es necesaria para poder hacer uso de diversos sistemas de transporte y determinados dispositivos electrónicos.

La crisis energética es una preocupación mundial debido a la dependencia de los combustibles derivados del petróleo, que se agotan rápidamente [2,3], por lo cual se han buscado nuevas fuentes de energías renovables y/o alternativas para reemplazar a los combustibles fósiles; dentro de estas alternativas se encuentra el bioetanol [4]. Alcohol de origen biológico considerado una fuente de energía renovable y sostenible. El bioetanol se puede producir a partir de diversas fuentes renovables ricas en azúcares [1].

La utilización de diversos residuos frutales representa una fuente potencial para la generación de energía. Estos residuos se generan en grandes cantidades después de la cosecha de los frutos [5] y se caracterizan por ser residuos ricos en monosacáridos y disacáridos fermentables, los cuales pueden ser transformados en bioetanol [6] mediante un proceso llamado fermentación; reducción anaerobia de carbohidratos en etanol y dióxido de carbono. Para la fermentación de azúcares se han utilizado una gran variedad de microorganismo como levaduras, hongos y bacterias. Sin embargo, los microorganismos más exitosos y comúnmente utilizados para este proceso son las levaduras, en particular *S. cerevisiae*, debido a su alta tasa de producción de bioetanol [7].

Entre las principales materias primas para la producción de bioetanol se encuentran los residuos de caña de azúcar, remolacha, cereales (trigo, maíz, sorgo), tubérculos (papas, yuca) [8], y recientemente materiales lignocelulósicos y biomasa de origen marino [9]. Aproximadamente, el 60% de la producción mundial de bioetanol se genera a partir de cultivos de azúcar, mientras que el 40% restante se produce a partir de cereales ricos en almidón [2].







La utilización de bioetanol en una mezcla con combustibles fósiles puede ser un punto de partida para disminuir la contaminación ambiental generada por los gases de efecto invernadero liberados durante la quema de combustibles derivados del petróleo, ya que estos últimos son responsable del 73% de la producción mundial de CO<sub>2</sub> mundial. En comparación con la gasolina, el etanol contiene una cantidad insignificante de azufre, y la mezcla de estos dos combustibles ayuda a disminuir el contenido de azufre en el combustible, así como la emisión de óxido de azufre, que es un carcinógeno y puede contribuir a la lluvia ácida [1]. El objetivo de este trabajo de investigación fue producir bioetanol a partir de jugo de frutas de rezago con células de *S. cerevisiae* inmovilizadas en espuma de poliuretano en un reactor por lote.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1 Obtención de azúcares

Para la producción de etanol se extrajeron azúcares fermentables de frutas de rezago (mango, sandía y piña) del municipio de Tres valles, Veracruz.

Se pesaron 250g de cada fruta, se trituraron y se exprimieron manualmente. Los jugos generados se mezclaron y aforaron a 500 mL con agua destilada. Este último jugo concentrado se utilizó para la producción de etanol [7].

### 2.2 Soporte de inmovilización

Como soporte de inmovilización para *S. cerevisiae* se utilizaron cubos de espuma de poliuretano de 1 cm<sup>3</sup>, aproximadamente. Antes de su uso, los cubos se lavaron con agua destilada y se esterizaron a 121°C durante 15 minutos a una presión de 1.1 atm [8].

### 2.3 Microorganismo y medios de cultivo

Para la producción de bioetanol se utilizó una cepa comercial de *S. cerevisiae*. El medio semilla para el crecimiento de la levadura contenía por litro: 10 g de glucosa, 5 g de peptona y 1 g de extracto de levadura. El pH del medio se ajustó a un valor de 5.0-5.2 con un amortiguador de acetatos de 0.1 M. Para el desarrollo e inmovilización de *S. cerevisiae* en los cubos de espuma de poliuretano se utilizó un medio semilla doblemente concentrado (2x), excepto peptona. La composición del medio de producción de bioetanol fue similar a la del medio semilla, excepto por la glucosa, la cual fue remplazada por los azúcares fermentables del jugo de

frutas de rezago. Todos los medios de cultivo se esterizaron a 121°C durante 15 minutos a una presión de 1.1 atm.

### 2.4 Crecimiento de *S. cerevisiae* en medio líquido

En un matraz Erlenmeyer de 500 mL se colocaron 200 mL de medio semilla y se inocularon con 3-4 asadas de *S. cerevisiae* provenientes de un cultivo sólido en agar dextrosa y papa (PDA). El cultivo se mantuvo en incubación a 30°C y 160 rpm durante 3 días hasta alcanzar un crecimiento equivalente de  $1.08 \times 10^7$  células de *S. cerevisiae* por mililitro. Estas células fueron utilizadas como inóculo para el crecimiento e inmovilización de *S. cerevisiae* en los cubos de espuma de poliuretano.

### 2.5 Crecimiento e inmovilización de *S. cerevisiae* en espuma de poliuretano.

Para el crecimiento e inmovilización de *S. cerevisiae* en los cubos de espuma de poliuretano estériles, éstos se colocaron en matraces Erlenmeyer de 500 mL y se inocularon con medio de cultivo semilla 2x, que contenía  $2 \times 10^6$  células de *S. cerevisiae* por mililitro, hasta alcanzar una retención de humedad del 92% en los cubos. Los cultivos se mantuvieron en incubación a 30°C por 3 días hasta obtener una concentración celular de  $1.23 \times 10^9$  -  $1.43 \times 10^9$  de células por cubo.

Los cubos de espuma de poliuretano con células de *S. cerevisiae* inmovilizadas se recubrieron con alginato con la finalidad de prevenir el desprendimiento de la biomasa inmovilizada siguiendo la metodología de Ellaiah et al., [9].

### 2.6 Fermentación alcohólica por Lote

Se estudió el efecto de la concertación inicial de azúcares reductores provenientes del jugo de frutas de rezago sobre la producción de bioetanol. Se probaron tres diferentes concentraciones de azúcares, 11.8, 38, y 48 g/L. La producción de bioetanol se llevó a cabo en matraces de 1 L con 600 mL de medio de producción inoculado con 6 cubos de espuma de poliuretano con levadura inmovilizadas. Los cultivos se mantuvieron en incubación a 30°C y 160 rpm durante siete días. Se tomaron muestras periódicas de 2 mL para la cuantificación de azúcares reductores y etanol. Las muestras fueron almacenadas a 4°C hasta su uso.

### 2.7 Cuantificación de azúcares reductores y etanol

Los azúcares reductores del jugo de frutas de rezago y de las muestras de fermentación se cuantificaron por el método de Miller usando ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS) [10].

El bioetanol se cuantificó siguiendo la metodología descrita por Hyun et al., 2008 [11]. En esta metodología el





etanol se extrajo de las muestras con tri-n-butil fosfato, y posteriormente se oxidó con cromo (VI) formando cromo (V) y ácido acético. La concentración de etanol se inferió a partir del ácido acético formado durante la reacción de oxidación. El ácido acético se cuantificó espectrofotométricamente a 580 nm [12].

## 2.8 Caracterización de la fermentación alcohólica

La producción de bioetanol a partir de azúcares de frutas de rezago con células inmovilizadas de *S. cerevisiae* se caracterizó a partir del porcentaje de utilización de azúcares reductores ( $X_S$ ), el rendimiento etanol-sustrato ( $Y_{P/S}$ ), la productividad de etanol ( $Q_P$ ) y la eficiencia de la fermentación ( $\eta(\%)$ ), como fue reportado por Rorke and Guegim et al., [13] y Srimachai et al., [14]. Las ecuaciones utilizadas para el cálculo de estos parámetros se muestran en la tabla 1.

**TABLA 1.** Ecuaciones que describen los parámetros de caracterización de una fermentación alcohólica.

Parámetro	Ecuación	
$X_S(\%)$	$X_S = \frac{S_0 - S_F}{S_0} (100)$	(1)
$Y_{P/S}(g\ g^{-1})$	$Y_{P/S} = \frac{P_F}{S_0 - S_F}$	(2)
$Q_P(g\ L^{-1}\ h^{-1})$	$Q_P = \frac{P_{max}}{t_F}$	(3)
$\eta(\%)$	$\eta = \frac{Y_{P/S}}{Y_{th}} (100)$	(4)

Donde  $S_0$  y  $S_F$  son las concentraciones de azúcar reductores ( $g\ L^{-1}$ ) al comienzo y al final de la fermentación respectivamente;  $P_F$  es la concentración de bioetanol al final del proceso ( $g\ L^{-1}$ );  $P_{max}$  es la concentración de bioetanol máxima ( $g\ L^{-1}$ ) calculada a partir del modelo de Gompertz modificado;  $t_F$  es el tiempo (h) donde se alcanzó la máxima concentración de bioetanol; y  $Y_{th}$  es el rendimiento teórico de bioetanol,  $0.51\ g\ g^{-1}$ .

## 3. Resultados y Discusión

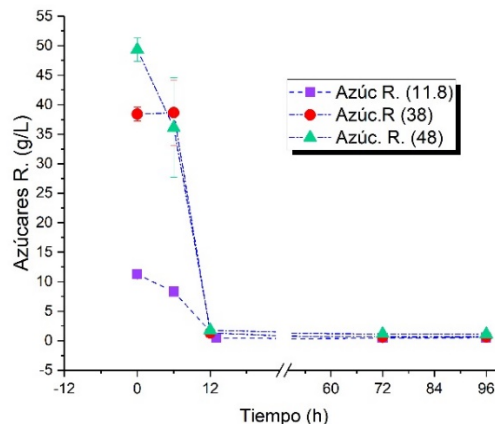
### 3.1 Caracterización del jugo de frutas de rezago

El jugo obtenido de las frutas de rezago de la comunidad de Tres valles, Veracruz, presentó un contenido de azúcares reductores de  $57.4 \pm 0.031\ g\ L^{-1}$ , sin ningún pretratamiento químico de hidrólisis.

### 3.2 Fermentación por lotes

La producción de bioetanol con células inmovilizadas de *S. cerevisiae* en espuma de poliuretano se llevó a cabo con tres

concentraciones iniciales de azúcares reductores procedentes del jugo de frutas de rezago; 11.8, 38, y  $48\ g/L$ . En la figura 1 se muestra el consumo de los azúcares reductores durante las fermentaciones.

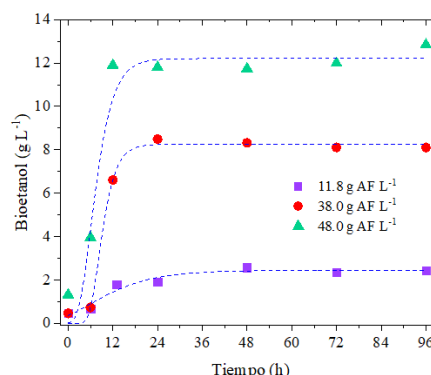


**FIGURA 1.** Consumo de azúcares fermentables durante la producción de etanol en el reactor discontinuo a diferentes concentraciones.

El consumo de los azúcares reductores por las células inmovilizadas de *S. cerevisiae* fue rápido. A las 12 h de cultivo la levadura había consumido más del 95% ( $X_S$ ) de los azúcares reductores en las tres condiciones de cultivo (tabla 2). En los cultivos con 11.8, 38 y  $48\ g\ L^{-1}$  de azúcares reductores, las células inmovilizadas de *S. cerevisiae* consumieron los azúcares a una velocidad de 0.69, 6.215 y  $3.962\ g\ L^{-1}\ h^{-1}$ , respectivamente, mostrando que en los cultivos con  $48\ g\ L^{-1}$  de azúcares reductores, la levadura asimiló 4.4 veces más rápido la fuente de carbono, en comparación con los cultivos con  $11.8\ g\ L^{-1}$  de azúcares reductores.

La producción de bioetanol en las tres condiciones de cultivo ensayadas se muestra en la figura 2. La producción de etanol experimental fue modelada con la ecuación modificada de Gompertz (Eq. 5) [16].

$$P = P_{max} * \exp \left[ -\exp \left( \frac{R_{Pmax} * \exp(1)}{P_{max}} \right) (\lambda - t) + 1 \right] \quad (5)$$





**FIGURA 2.** Producción de bioetanol durante el tiempo de fermentación. Los triángulos (▲), círculos (●) y cuadros (■) representan datos experimentales. Las líneas punteadas (...) representa el ajuste al modelo de Gompertz modificado los datos experimentales.

En la figura 2 se puede observar que la producción de bioetanol estuvo en concordancia con el consumo de los azúcares reductores. En las primeras 12 h de cultivo se presentó la fase acelerada de producción bioetanol. La  $P_{max}$  obtenida en el medio con 11.8, 38 y 48 g/L de azúcares reductores fue  $2.44 \pm 0.11$ ,  $8.26 \pm 0.19$  y  $12.204 \pm 0.449$  g L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Los resultados obtenidos revelaron que la producción de bioetanol por las células inmovilizadas de *S. cerevisiae* está fuertemente ligada a la concentración inicial de azúcares reductores. Al incrementa la concentración de azúcares en el medio de cultivo, también incrementó la  $P_{max}$ , la  $Q_r$  y la  $\eta$  (%); y disminuyó el tiempo de producción máxima de bioetanol (tabla 2). Al incrementar la concertación de azúcares reductores en el medio de cultivo de 11.8 a 48 g L<sup>-1</sup>, la  $P_{max}$ , la  $Q_r$  y la  $\eta$  (%) aumentaron 5.00, 20.34 y 1.12 veces, respectivamente. El  $Y_{p/s}$  en todos los cultivos se mantuvo en un valor promedio de 0.233.

**TABLA 2.** Evaluación de la eficiencia de la fermentación alcohólica por lotes.

Parámetro	Azúcar Reductor (g L <sup>-1</sup> )		
	11.8	38	48
$t_F$	48	24	12
$P_{max}$ (g L <sup>-1</sup> )	$2.44 \pm 0.11$	$8.26 \pm 0.19$	$12.204 \pm 0.449$
$X_s$	$95.57 \pm 0.03$	$98.12 \pm 0.28$	$97.637 \pm 0.094$
$Y_{p/s}$ (g g <sup>-1</sup> )	$0.227 \pm 0.01$	$0.219 \pm 0.04$	$0.253 \pm 0.004$
$Q_r$ (g L <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	$0.05 \pm 0.002$	$0.34 \pm 0.01$	$1.017 \pm 0.048$
$\eta$ (%)	$44.57 \pm 0.02$	$42.95 \pm 7.51$	$49.687 \pm 0.717$

## 4. CONCLUSIONES

El agotamiento de los combustibles fósiles y el aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero han conducido al desarrollo de nuevas alternativas de fuentes de energía.

Anualmente en el estado de Veracruz se generan grandes volúmenes de residuos orgánicos, principalmente frutas dañadas por factores ambientales (frutas de rezago). Por lo cual se llevó a cabo el aprovechamiento de los residuos, para producir bioetanol a partir de jugo de frutas de rezago (piña, mango y sandía) generadas durante las cosechas en la comunidad de Tres Valles, Veracruz. Estos residuos presentaron un alto contenido de azúcares fermentables, en promedio  $57.4 \pm 0.031$  g L<sup>-1</sup>. Esta característica hace que estos residuos sean idóneos para la generación de bioetanol por mecanismo fermentativos. Además, la facilidad de extraer los azúcares de los residuos frutales, sin la necesidad

de tratamientos químicos, favorece la sustentabilidad del proceso fermentativo.

Las células de *S. cerevisiae* inmovilizadas en espuma de poliuretano demostraron ser biocatalizadores eficientes para la producción de bioetanol a partir de azúcares de residuos frutales. Sin embargo, la capacidad fermentativa de las células inmovilizadas de *S. cerevisiae* se compromete a concentraciones bajas de azúcares reductores.

## REFERENCIAS

- [1]. Zabed, H., Sahu, J. N., Suely, A., Boyce, A. N., & Faruq, G. (2017). Bioethanol production from renewable sources: Current perspectives and technological progress. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier 71, 475–501.
- [2]. Zabed H, Faruq G, Sahu JN, Azirun MS, Hashim R, Boyce NA; (2014) Bioethanol production from fermentable sugar juice. *Sci World J*, vol 9, 57-102.
- [3]. Rishabh Chitranshi; Raj Kapoor; (2020). Utilization of over ripened fruit (waste fruit) for the ecofriendly production of ethanol. *Society For Plant Research*, vol 34, 270-276.
- [4]. Aleman R. J. L., Pérez S. B. Y., Torres A. S., Saldaña T., S., Longoria, A., & Sebastian, P. J. (2019). Bioethanol production from ataulfo mango supplemented with vermicompost leachate. *Elsevier*, vol 353, 173-179
- [5]. Di Blasi, C. (2009). Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. *Progress in energy and combustion science*, vol 35(2), 121-140.
- [6]. S. N. Naik, V. V. Goud, P. K. Rout, and A. K. Dalai; (2010) "Production of first- and second-generation biofuels: a comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, 578–597.
- [7]. Agbor R. & Ukpung N.C ;(2019) Bioethanol Production from Pineapple (Ananas Cosmosus) and Watermelon (Citrullus Lanatus) Peels; *International Journal of Innovative Science and Research Technology*, vol 4, 1-5.
- [8]. Capecchi L; Nissen L; Modesto M; Di Girolamo G; Cavani L; Barbanti L. (2017). Crop Factors Influencing Ethanol Production from Sorghum Juice and Bagasse. *Energies*, vol.3, 1-15.
- [9]. L. F. Mejía Giraldo, H. A. Martínez Correa, J. E. Betancourt Gutiérrez. C. E. Castrillón Castaño. (2007). Usage of the common mango agroindustrial waste (mangifera indica L.) in the destruction of fermentables sugars. *Universidad EAFIT*, vol 3, 1-22.





- [10]. Rolz C. De León R. (2013), Proceso Alterno para producir etanol de sorgo dulce en una fermentación al estado sólido, *de la universidad del valle de Guatemala*, vol.26, 1- 6.
- [11]. Antonio Narcizo, L.C. (2020), Producción de etanol a partir de frutas de rezago en un biorreactor con células inmovilizadas, *Proyecto Terminal en Ingeniería Química*, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco.
- [12]. P. Ellaiah; T. Prabhakar; B. Ramakrishna; A. Thaer Taleb; K. Adinarayana; (2001). Production of lipase by immobilized cells of *Aspergillus niger*. *Elsevier*, vol 39, 1-4.
- [13]. Daniel B.G; Emilia C. B; Yuset D. M; (2006). Determinación de azúcares reductores totales en jugos mezclados de caña de azúcar utilizando el método del ácido 3,5 dinitrosalicílico. *ICIDCA*, vol.50, 1- 7
- [14]. Hyun B. S; Hyun-Joo Ki; Oh-Kyu L; Ji-Hye Ha; Hyeon-Yong L; Kyung-Hwan J., (2008). Measurement of ethanol concentration using solvent extraction and dichromate oxidation and its application to bioethanol production process. *Springer*, vol 36, 1-8
- [15]. Sandip S.; Satish N; Damodar G; Ajay Tiwari; Rajesh S J; (2012). Colorimetric Method for the Estimation of Ethanol in Alcoholic-Drinks. *Journals*, vol 2, 1-6.
- [16]. Rorke D. C. S; Gueguim K. E. B. (2017). Kinetics of Bioethanol Production from Waste Sorghum Leaves Using *Saccharomyces cerevisiae* BY4743. *Fermentation*, vol.3, 1-10.
- [17]. Srimachai, T.; Nuithitikul, K.; O-thong, S.; Kongjan, P.; Panpong, K. (2015) Optimization and Kinetic Modeling of Ethanmeasurebevol Production from Oil Palm Frond Juice in Batch Fermentation. *Elsevier*. vol 79, 111–118.
- [18]. Shafaghat, H.; Najafpour, G.D.; Rezaei, P.S.; Sharifzadeh, M. Growth. (2009) Kinetics and Ethanol Productivity of *Saccharomyces cerevisiae* PTCC 24860 on Various Carbon Sources. *World Appl. Sci. J*, vol 7, 140–144.





## Inviabilidad del sistema integrado de transporte de gas zona sur del Perú

WILMER JARA, EDUARDO CHACALTANA, JOSE CAMPOS, DARWIN MEDINA

Departamento de Energía y Producción, Facultad de Ingeniería Mecánica Eléctrica y Electrónica de la Universidad Nacional San Luis Gonzaga de Ica, Avenida Los Maestros. Ciudad Universitaria, Ica, Código Postal 11000, PERÚ.

Especialista en Regulación, Red de Energía del Perú, Avenida Juan de Arona Nro 720 Oficina 601, San Isidro Lima, Código Postal 15073, PERÚ.

Autor de Correspondencia: Wilmer Jara (e-mail: wjara@unica.edu.pe).

**RESUMEN**— A raíz de la explotación de las reservas de gas natural de los lotes de Camisea, en el Perú se ha venido buscando aplicar una política de masificación de este energético, de manera que su consumo llegue a todas las regiones del país. Es por ello que se ha considerado la necesidad de desarrollar el proyecto Sistema Integrado de Transporte de Gas-Zona Sur del Perú (SITGAS), el cual debería asegurar el suministro continuo de gas natural en la zona sur del Perú y que reemplazaba al Proyecto Gasoducto Sur Peruano, cancelado por no haber conseguido el cierre financiero. Actualmente, dicho proyecto se encuentra en la etapa de pre inversión, sin embargo, así como el proyecto anterior, adolece de las mismas dificultades conceptuales de ingeniería y económicas. Cabe indicar que uno de los fundamentos que sustentaba el proyecto Gasoducto Sur Peruano y ahora denominado Sistema Integrado de Transporte de Gas-Zona Sur, es que las centrales termoeléctricas de gas del denominado Nodo Energético del Sur del Perú y reserva fría instaladas sean la demanda que afiance dicha inversión. El presente trabajo de investigación tiene como objetivo demostrar la inviabilidad del proyecto SITGAS debido a que no satisface aspectos fundamentales como contar con el nivel suficiente de reservas de gas natural, demanda insuficiente, aparte del Nodo Energético del Sur, costo del transporte del gasoducto cinco veces más caro que el primero que se construyó perteneciente a Transportadora del Gas del Perú (TGP). Además por la modalidad de contratos de licencia otorgados a los productores de gas natural y donde la propiedad de la molécula es de las empresas que explotan los lotes, el estado bajo ningún motivo puede asegurar un precio a las centrales del Nodo Energético de Sur iguales a las que reciben las que son abastecidas por el ducto de TGP.

**PALABRAS CLAVE:** SIT Gas, Nodo Energético del Sur, Reservas de Gas Natural en el Perú.

### 1. INTRODUCCIÓN

A raíz de la explotación de las reservas de gas natural de los lotes de Camisea, en el Perú se ha venido buscando aplicar una política de masificación de este energético, de manera que su consumo llegue a todas las regiones del país. Es por ello que se ha considerado la necesidad de desarrollar el proyecto Sistema Integrado de Transporte de Gas-Zona Sur del Perú (SITGAS), el cual debería asegurar el suministro continuo de gas natural en la zona sur del Perú y que reemplazaba al Proyecto Gasoducto Sur Peruano, cancelado por no haber conseguido el cierre financiero. El Proyecto Sistema Integrado de Transporte de Gas Natural para el Sur del Perú (SIT GAS) es el Proyecto bajo el mecanismo de Asociación Público Privada (APP) mediante el cual se va licitar la entrega en Concesión para el Diseño, Financiamiento, Construcción, Operación, Mantenimiento y Transferencia al Estado Peruano del sistema de transporte de gas natural y líquidos de gas natural; cuya área de influencia son los regiones de Cusco, Arequipa y Moquegua, atendiendo a las ciudades de: “Cusco, Apurímac, Puno, Arequipa, Moquegua y Tacna, y el “Nodo Energético del Sur del Perú en Mollendo e Ilo (Centrales Termoeléctricas de Puerto Bravo e Ilo, respectivamente)” ver la figura 1.







FIGURA 1. Infografía del SIT Gas Zona Sur del Perú. La República [1]

Este proyecto nació en realidad ante la necesidad de implementar una decisión política del gobierno que le dio la buena pro al fenecido Gasoducto del Sur del Perú, para ello primero hicieron que se emitiera una Ley de Seguridad Energética [2] aduciendo razones de vulnerabilidad de depender de un solo ducto, cosa que debieron pensar desde un inicio del proyecto Camisea y no años después, luego que consiguieron dicha ley, dieron la buena pro para construir dos centrales termoeléctricas llamadas Nodo Energético del Sur en un momento en que ya se presentaba una situación de sobreoferta de generación eléctrica, pero la decisión política era que se tenía que hacer ese ducto como sea y las centrales del NES eran lo que denominaron “demanda ancla” es decir la que justificaría ese ducto, tal como Proinversión lo promocionaba, ver figura y donde indicaban que representarían el 70% de la demanda del Gasoducto del Sur. El objetivo de la presente investigación es demostrar que el SIT Gas Zona Sur no es viable porque adolece de demanda que lo justifique, tampoco cuenta con reservas probadas de gas natural para asegurar su funcionamiento a lo largo de su vida útil y el costo del servicio sería cinco veces más caro del que opera Transportadora de Gas del Perú.

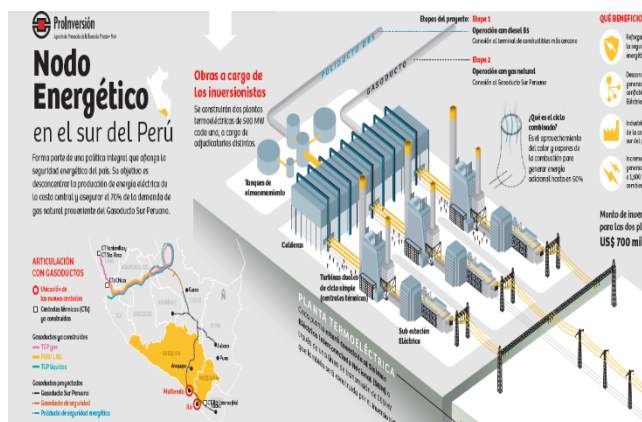


FIGURA 2. Infografía del Nodo Energético del Sur. Diario La República

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 RESERVAS DE GAS NATURAL EN EL PERÚ

Según la última información oficial que se dispone y que proviene de la publicación Libro Anual de Reservas de Hidrocarburos 2018 [3] publicada por la Dirección General de Hidrocarburos del Ministerio de Energía y Minas del Perú; las reservas probadas de gas natural en el Perú solo ascienden a 10.60 trillones de pies cúbicos (TPC) o en inglés TCF

AÑO	RESERVAS Y RECURSOS DE GAS NATURAL - TCF					
	PROBADAS	PROBABLES	POSIBLES	TOTALES-3P	CONTINGENTES	PROSPECTIVOS
2017	12.875	1.335	0.902	15.112	5.538	35.157
2018	10.604	1.914	1.605	14.123	5.310	30.996
VARIACIÓN	-2.271	0.579	0.702	-0.989	-0.228	-4.160
% VARIACIÓN	-17.64%	43.41%	77.83%	-6.54%	-4.12%	-11.83%

Fuente: Información DGH-MINEM / Tabla elaborada por Gestum Total E.I.R.L.

FIGURA 3. Reservas de gas natural en el Perú.

Para que una obra de la magnitud del Sistema Integrado de Transporte del Sur SIT pueda tener un cierre financiero asegurado se necesita que la reserva de gas para dicho proyecto sea solo probada ya que las instituciones financieras no aceptan otra calificación ya que trabajan solo sobre la base de reservas probadas y certificadas. Por lo tanto es inaceptable que se pretenda sumar a las reservas probadas también las posibles como se aprecia en la siguiente figura 4 publicada en el diario Gestión [4] y que cita como fuente a la Dirección General de Hidrocarburos. Desde el año 2014





existe un descenso de 30% en las reservas probadas de gas natural

Lotes	TCF - 1,000 BCF				Disponible Para SIT Gas
	Reservas 2P	Recursos Contingentes 2C	Recursos Descubiertos	Demanda interna interna	
56	1.67	0.00	1.67	1.37	0.29
57	2.17	0.45	2.61	1.19	1.43
58	0.00	2.65	2.65	0	2.65
88	7.98	0.00	7.98	6.98	1.00
<b>Total</b>	<b>11.81</b>	<b>3.10</b>	<b>14.51</b>	<b>9.54</b>	<b>5.37</b>

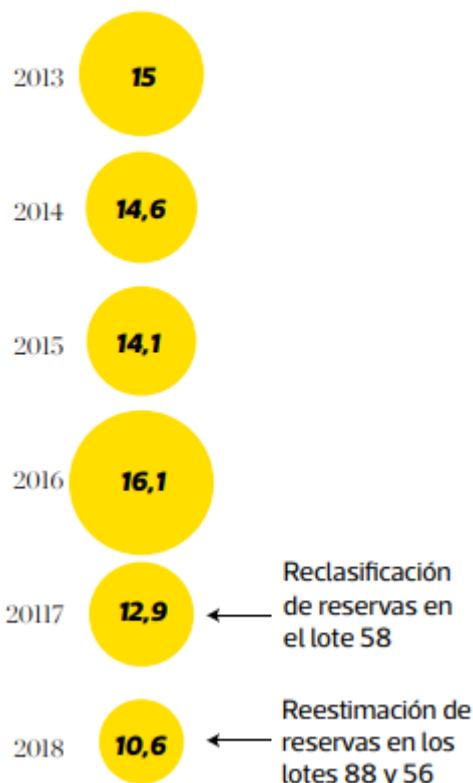
FUENTE: Minen; DGH - Libro de Recursos de Hidrocarburos 2018 2P: probadas y probables

**FIGURA 4.** Disponibilidad del gas descubierto (Reservas 2P + 2C) enTCF

Según Juan Saldarriaga, desde el año 2014 existe un descenso de 30% en las reservas probadas de gas natural, incluidas las reservas del lote 58, degradadas a la categoría de recursos contingentes en el 2017. De acuerdo al Libro de Reservas de ese año, la degradación fue por la demora en la construcción del gasoducto del sur, que evita que el gas (aún por producir) pueda ser llevado hacia los mercados. El SIT Gas considera a este lote como su principal proveedor de la molécula, no obstante expertos geólogos como Carlos Del Solar y Víctor Sanz opinan que en ese lote, su descubridor Petrobras hizo cuatro perforaciones en estructuras muy chicas de escasos volúmenes económicos [5]

## Reservas probadas de gas natural

En trillones de pies cúbicos



**FIGURA 5.** Descenso de reservas probadas de gas natural desde el 2014

## 2.2 DEMANDA DE GAS NATURAL

Con respecto a la demanda estimada para el Gas Natural para el proyecto SIT, lo que se pretende es dar la impresión que el país cuenta con disponibilidad suficiente de gas para embarcarse en una inversión estimada en 4500 millones de dólares solo por concepto de capex, es decir sin considerar los costos de operación y mantenimiento opex, llevados a valor presente. Según publicación del diario Gestión la demanda interna y externa de gas natural en el Perú es a setiembre del 2020 de 9.5 TCF [6]. El mismo diario publicó la siguiente tabla de demanda de gas natural para el SIT en millones de pies cúbicos diarios [4].





**TABLA 1. Demanda de gas natural para el SIT Gas (Millones de pies cúbicos diarios)**

	Cusco	Apurímac	Puno	Moquegua	Arequipa	Tacna	Total
City Gate	10.3	0.9	6	1.5	19.2	3.2	41.1
Grandes industrias	12.5	0	7-Ene	19.6	17.6	0	57.2
Generación eléctrica*	46.8	0	0	160.8	167.9	0	375.5
Total	69.6	0.9	13.5	181.9	204.7	3.2	473.8

\*Considera Termoeléctricas de Quillabamba, Mollendo e Ilo  
Fuente: Diario Gestión del 8/3/2021

Obsérvese que la tabla cita como fuente al Minem (Ministerio de Energía y Minas del Perú) y donde está considerando tanto a las centrales del Nodo Energético del Sur como a la central de Quillabamba en el Cusco. Mientras que \* se refiere a que estas cifras han sido elaboradas por la consultora Mott Mac Donald, contratada para realizar los estudios del proyecto del SIT. Según esta misma consultora y de acuerdo a su estudio de pre inversión, el balance oferta-demanda sería positivo para el proyecto del SIT ya que la disponibilidad de gas con que se cuenta para sería de 5.37 TCF (ver figura 4) y la demanda de 473.8 millones de pies cúbicos diarios darían los 4.85 TCF por 30 años que se necesitan. Este criterio de la consultora es errado ya que no se puede tal como afirmamos líneas arriba sumar las reservas probadas con posibles y mucho menos sumar los recursos contingentes ya que estos todavía no están certificados y tampoco son de disponibilidad de Proinversión sino del concesionario que es la empresa China National Petroleum Corporation (CNPC) la misma que a la fecha no se ha manifestado en que le interese participar en el proyecto SIT como suministrador de gas natural.

## 2.3 BALANCE: OFERTA/DEMANDA DE GAS NATURAL

A continuación, presentamos la tabla 2 con lo real que hasta el momento se cuenta en el Perú para cualquier proyecto que requiera gas natural y que pueda asegurar su cierre financiero. Los datos de las reservas probadas provienen de la última publicación del Libro Anual de Hidrocarburos 2018[3] y los de la demanda interna son los de la consultora Mott MacDonald difundidos por el diario Gestión como se ha indicado.

**TABLA 2. Balance Oferta/Demanda en TCF del SIT**

Lotes	Reservas Probadas	Demanda Interna	Disponible para el SIT
56	1.56	1.37	1.19
57	1.53	1.19	0.34
58	0.00	0	0
88	6.93	6.98	-0.05
Total	10.02	9.54	1.48

Por lo tanto, al día de hoy solo contamos con 1.48 TCF de disponibilidad de gas natural y por tanto muy lejos de los 4.85 TCF que Mott Mac Donald dice que existe para el SIT. Ni siquiera se contaría con los 2.4 TCF que requieren las centrales termoeléctricas del Nodo Energético del Sur. En su tesis de maestría, Butrón y Cerida (2020) afirman que a partir del año 2025 se acabaría la oferta eléctrica con generación eficiente para atender la demanda y ello traería como consecuencia que se tendrían que utilizar centrales diesel y que dispararían los costos marginales a 180 US\$/Mwh. Estos autores opinan que el denominado gasoducto del sur, componente principal del Sistema Integrado de Transporte SIT, no se sabe si llegará a estar operativo para ese momento ya que citan inclusive a un consultor energético del Banco Mundial como Dante Perea, que dice que el ducto no cuenta con las reservas de gas que se necesitan para su fuerte inversión. Asimismo manifiestan que ese gasoducto solo puede ser factible si se otorgan los subsidios que hagan que se cumpla con el “compromiso” del estado con las empresas propietarias del Nodo Energético del Sur para que les llegue el gas natural al mismo precio que las que se hallan en el centro [7]. Según Antayhua y Huamán (2018) también en su tesis de maestría consideran que el mecanismo de ingresos garantizados MIG es imprescindible para que el SIT sea viable en vista de la falta de demanda de la zona sur del país [8]

## 2.4 ECONOMÍA DEL GASODUCTO SIT

Hasta el momento solo se tiene información del capex del gasoducto SIT, es decir de la inversión, la cual asciende a 4500 millones de dólares [1] y que lo hace más caro que su antecesor el fallido Gasoducto del Sur del Perú, cuyo capex ascendía a 4000 millones de dólares [9] la justificación que se da es que el SIT incluye los ductos regionales a las ciudades que llegará el gas natural. No se tiene tampoco información del opex (costos de operación y mantenimiento). Sin embargo lo más preocupante es el costo marginal a quienes serán sus principales clientes y que son las centrales termoeléctricas de gas natural del Nodo Energético del Sur.

### 2.4.1 Determinación del costo marginal de las centrales termoeléctricas del NES con el SIT

El costo marginal sería el costo del gas natural que se llevaría a las centrales del Nodo Energético del Sur, en este caso mediante el gasoducto que forma parte del SIT. Los componentes de tal costo serían: el costo de la molécula denominado Take or pay (TOP), el costo del transporte en





alta presión, denominado Ship or pay (SOP) y el costo de la distribución (D)

$$\text{Costo Gas SIT} = \text{TOP} + \text{SOP} + D \quad (1)$$

Para el caso del TOP tomaremos como referencia el costo que pagan las centrales termoeléctricas de gas natural que actualmente operan en el Sistema Interconectado Nacional [10] y que es de 0.78 US\$/MMBTU. De esta misma fuente tomamos el costo D de la distribución de gas natural y que es de 0.4 US\$/MMBTU. Para el cálculo del Ship or pay se divide el costo del servicio y que en este caso tomaremos como referencia el del contrato con Odebrecht, que era de MMUS\$7,328.65 y el costo actualizado de los 500 MMPCD que llevará dicho gasoducto, considerando un horizonte de 29 años y cuatro meses [11].

$$\text{SOP} = \frac{7328.65 \text{ MM US\$}}{(500 \text{ MMPCD})(365+120)(8.03182)} \quad (2)$$

El valor de 8.03182 se ha obtenido de las tablas de Ingeniería Económica con una tasa de descuento del 12%. [12].

$$\text{SOP} = 5\text{US\$}/1000 \text{ PC}$$

$$1000 \text{ PC} = 1 \text{ MMBTU}$$

$$\text{SOP} = 5\text{US\$}/\text{MMBTU}$$

Reemplazando en (1) tenemos que:

$$\text{Costo Gas SIT} = 0.78 + 5 + 0.4$$

$$\text{Costo Gas SIT} = 6.18 \text{ US\$}/\text{MMBTU}$$

## 2.4.2 Valor del Punto de Equilibrio

Para la determinación del punto de equilibrio [13], indicador que permite calcular donde las ventas del gasoducto absorben el monto de su costo total. Sea:

$$\text{PE} = \frac{\text{CF}}{1 - \frac{\text{CV}}{\text{V}}} \quad (3)$$

Donde:

PE = Punto de equilibrio

CF son los costos fijos, CV costos variables y V las ventas

Consideraremos la anualidad de la inversión de 4500 millones de dólares como costo fijo.

$$A = \text{Capex} \times \text{FRC} \quad (4)$$

$$A = 4500 \text{ MMUS\$} \times 0.124481$$

$$A = 560.16 \text{ MMUS\$}$$

FRC es el factor de recuperación de capital, hallado en tablas considerando una tasa de descuento de 12% y vida útil de 29 años y cuatro meses. Para el costo variable tomaremos un 3% del capex [14] y ventas V de 500 MMPCD valorizados a un TOP de 1US\$/MMBTU asumiendo capacidad a ducto lleno.

$$\text{CV} = 135 \text{ MMUS\$}$$

$$V = 500 \text{ 000 MMBTU} \times 365 \times 1 \text{ US \$}/\text{MMBTU}$$

$$V = 182.5 \text{ MMUS\$}$$

Reemplazando en la ecuación (3)

$$\text{PE} = 2152 \text{ MMUS\$}$$

Lo que significa que el SIT Gas solo para alcanzar el punto de equilibrio entre sus ingresos anuales y costos debe tener ventas al año del orden de 2152 millones de dólares. Según reciente anuncio del actual ministro de Energía y Minas [15] se ha tenido que reducir de siete a tres las regiones que serán abastecidas por el SIT Gas por insuficiencia de reservas, ya que al no haberse nada de exploración se continúa con las reservas de 15 a 20 años de Camisea. Estas tres regiones serían solo Ucayali, Ayacucho y Cusco, con lo cual la demanda para dicho proyecto sufriría una merma en promedio de casi 50 MMPCD, con lo cual la demanda total para el SIT Gas bajaría a 424 MMPC empeorando su punto de equilibrio, que tendría que aumentar a 4387.16 MMUS\$ y obligado a duplicar sus ingresos por ventas anuales.

## 3. RESULTADOS

La siguiente tabla muestra como quedarían las cifras de reservas de gas y la demanda ante los últimos cambios que se han hecho y como impactan en el proyecto SIT Gas:



**TABLA 3.**

**Demanda de gas natural para el SIT Gas con solo tres regiones y el NES**  
(Millones de pies cúbicos diarios)

Mercado	Demanda
Tres Regiones*	49.15
Generación Eléctrica	375.5
Total	424.65

\*Ayacucho, Ucayali y Cusco. Elaboración propia

Se aprecia en la tabla anterior que la reducción de siete a tres regiones para ser abastecidas con el SIT Gas hace que se baje el factor de planta del ducto a un 87.5% el cual se intentará seguramente cubrir con mecanismos tipo la cuestionada Garantía de Red Principal, que se incorpora a la tarifa eléctrica y por tanto encareciéndola.

La tabla siguiente muestra los resultados del análisis del punto de equilibrio del proyecto SIT Gas.

**TABLA 4.**

**Punto de Equilibrio para el SIT Gas**

Escenario	Factor de Planta (%)	Ingresos (US\$MM)	Costos Totales (US\$MM)	Pto Eq (US\$MM)
1	100	182.5	695.16	2152
2	85	154.76	695.16	4387

Elaboración propia

## 4. DISCUSIÓN

Los resultados de evaluar el SIT Gas Zona Sur muestran que el proyecto no tiene viabilidad ya que no ha demostrado tener reservas probadas para emprender su

construcción, sorprende que una consultora como Mott MacDonald a quien se le encargó los estudios del proyecto aliente una obra donde incluya reservas posibles para indicar que si se cuenta con el gas suficiente, esto tiene un serio problema para conseguir el cierre financiero ya que las instituciones crediticias difícilmente otorguen fondos a un proyecto donde no se tenga la seguridad de que lo que existen son reservas probadas y no posibles, y en caso que existieran bancos dispuestos a financiarlo con reservas probadas y posibles la tasa de descuento que cobrarían sería mucho mayor con lo que los costos financieros se incrementarían. En este sentido hay que mencionar que el presidente de Estados Unidos, Joe Biden acaba de anunciar que se ha dado la directiva de restringir el financiamiento de proyectos de gas natural a todos los bancos multilaterales de desarrollo ya que lo cuestiona como “combustible de transición ecológica” [16] Esta medida incluso pone en serios aprietos a megaproyectos como el de Vaca Muerta en la Argentina y también el del SIT Gas. Tampoco por el lado de la demanda, el SIT Gas ha demostrado tener justificación como aquí se ha analizado y peor aún las propias declaraciones del actual ministro de Energía y Minas de que no hay nuevas reservas desde Camisea y que por ello deben restringir la masificación del gas natural de siete a tres regiones y afectando la demanda proyectada del SIT Gas hecha en base a siete regiones, inclusive se cuestiona el hecho de tener que reinyectar 350 MMPCD porque no hay suficiente mercado para los proyectos de gas, ver siguiente figura,

**TODOS LOS DÍAS SE TIENEN QUE REINYECTAR UNOS 350 MILLONES DE PIES CÚBICOS DE GAS**

## Demanda interna de gas no es suficiente para Gasoducto del Sur

LUIS HIDALGO SUÁREZ

[lhidalgo@energiasur.com.pe](mailto:lhidalgo@energiasur.com.pe)

En el subsector gasífero del país hay dos temas importantes pendientes: el Gasoducto del Sur y la exploración gasífera, sostiene Sefirino Yesquén, presidente de Perupetro.

Respecto a lo primero, confirma que está muy atrasado el hoy llamado SIT Gas. “Este proyecto que se comenzó en el 2007 hasta ahora no se ha construido, pero es una decisión que se tiene que tomar pronto, entre otras razones porque se necesitará un ducto en el sur para sacar el gas de la cuenca de Madre de Dios”, sostiene. Pero advierte que hay un

problema y es que la demanda interna de gas natural no es suficiente para impulsar el proyecto. “Como la demanda interna de gas natural no ha crecido en el país, no es suficiente, a tal punto que todos los días se deben reinyectar alrededor de 350 millones de pies cúbicos diarios (mpcd) de gas”, precisó en diálogo con Gestión.

Es decir, actualmente Perú exporta unos 600 mpcd de gas, consumimos solo 600 mpcd y tenemos que retornar a los yacimientos 350 mpcd.

**Exportación**  
Consultando sobre qué ocurriría si el nuevo Gobierno decidiera que todo el gas que se produce



**Atrasado.** El proyecto del Gasoducto del Sur no avanza.

en el lote 56 y que hoy se exporte se quede en el país, Yesquén señaló que ello agravaría la situación actual, dado que la demanda interna no es suficiente.

te. Además, la exportación de GN genera divisas al país.

“Lo que hay que hacer es acelerar el consumo interno de GN, la masificación del gas a siete regiones y los otros temas. Tampoco sería una buena señal para el mercado internacional querer nacionalizar los lotes de gas natural”, precisó.

**Exploración**  
Yesquén informó que se vienen impulsando proyectos de exploración al sur de Camisea, hacia la cuenca de Madre de Dios, “ya que no hemos estado reponiendo reservas de gas natural (GN) en el país”.

El único proyecto nuevo que va a reponer reservas de GN en el país es el del lote 58, que está en manos de la empresa china CNPC. “Se estima que la puesta en producción de este lote será en el 2024”, pronostica.

**FIGURA 6. Demanda insuficiente para el SIT Gas**

Otro punto débil del SIT Gas es el costo del transporte ship or pay en alta presión, de 5 US\$/MMBTU es decir cinco veces más caro que el ducto de Transportadora de Gas del Perú TGP y que obligaría a implementar una tarifa estampilla



al valor de lo que se paga por este último gasoducto, sin embargo el diferencial sería cargado posiblemente a los usuarios eléctricos. La principal razón que arguyen los defensores del SIT Gas es que ya existen esas centrales del NES y que de no llegarles el gas como tenían proyectado tendrán que usar diésel y con un impacto en las tarifas eléctricas, entonces si este es el problema principal existen otras alternativas como se muestran en la figura 7 entre ellos el alcanzado por la empresa Contugas que llevaría el gas natural a esas centrales, propuesta alcanzada formalmente al gobierno

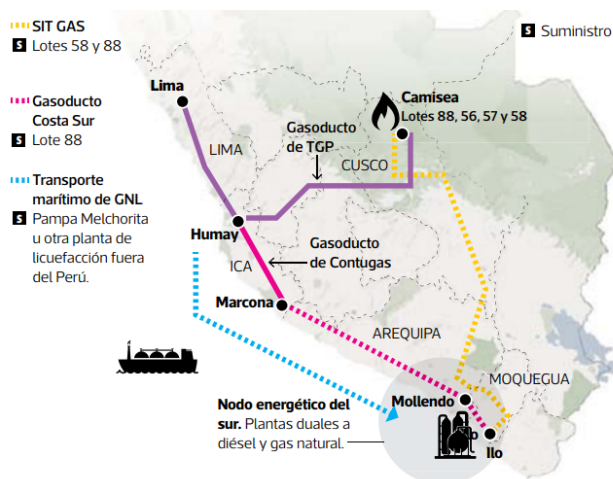


FIGURA 7. Alternativas al SIT Gas.

La propuesta de Contugas presenta cifras mejores que el SIT Gas, [17] ver figura 8, especialmente en lo referente a la inversión total, cinco veces menor, 1,400 millones de dólares.



FIGURA 8. Propuesta de Contugas al SIT Gas.

Existe otra propuesta de César Gutiérrez [11] de abastecer a las centrales del NES mediante unidades flotantes de almacenamiento y regasificación de GNL conocidas como FSRU, estimando los Costos Variables de las Centrales NES Ilo y NES Puerto Bravo de 69.5 US\$/MWh (para el 2020) y 62.5 US\$/MWh (para el 2025), respectivamente.

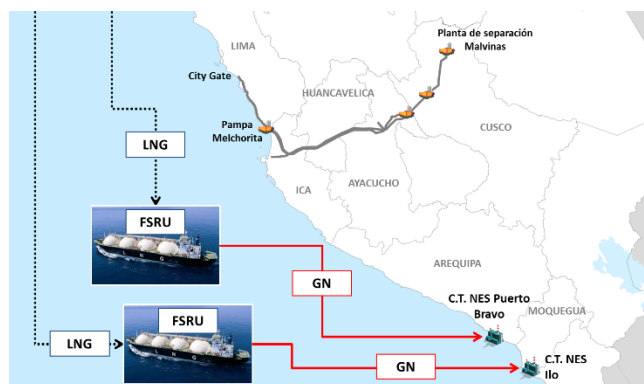


FIGURA 9. Alternativa al SIT Gas con unidades FSRU

## CONCLUSIONES

Con las reservas actuales de GN no es posible apalancar un servicio de GN con la proyección de demanda estimada, la propuesta de masificación de GN debe estar correlacionada con la oferta, es decir, las reservas de GN. Con las actuales normativas, la exploración y explotación del recurso GN, sigue en manos del sector privado que realiza la explotación y puede realizar la venta o priorizar una negociación de exportación y desplazar el mercado interno. Se requiere una política que asegure la producción con preferencia al mercado interno. Asimismo, dicho mercado debe ser incentivado de manera correcta y aprovechado por el mercado interno, es decir, a la población y su mejor uso en la cadena productiva interna. El proyecto SIT Gas Zona Sur del Perú, debe ser dejado de lado porque ha quedado demostrado en la presente investigación su inviabilidad. Al reducirse de siete a tres regiones el proyecto de masificación del gas natural, no puede seguir el esquema que propone la consultora Mott MacDonald ya que le quita demanda al SIT Gas. Para llevar gas a las centrales del NES las mejores alternativas serían las de Contugas y Gutiérrez.





## REFERENCIAS

- [1]. Alcalá C. *Minem posterga SIT Gas para el 2024*. Diario La República. <https://larepublica.pe/economia/2020/09/17/minem-posterga-sit-gas-para-el-2024-el-sur-en-desacuerdo/>
- [2]. Ministerio de Energía y Minas del Perú. [http://www.minem.gob.pe/minem/archivos/Proyecto%20de%20Decreto%20Supremo\(5\).pdf](http://www.minem.gob.pe/minem/archivos/Proyecto%20de%20Decreto%20Supremo(5).pdf)
- [3]. Ministerio de Energía y Minas del Perú. Libro Anual de Hidrocarburos. Diciembre del 2018. <https://cdn.www.gob.pe/uploads/document/file/497254/LARH2018.pdf>
- [4]. Diario Gestión. *En que situación encontrará el nuevo Gobierno el proyecto del gasoducto sur*. Lima, Perú. Edición del 08/03/2021, página 2.
- [5]. Saldarriaga J. *Gasoducto: ¿Qué pasó con las reservas y la demanda de gas?* Diario El Comercio, Día 1. Edición del 09/03/2020, página 12.
- [6]. Diario Gestión. *Proyecto de gasoducto sur requiere asegurar suministro de lotes 57, 58 y 88* Lima, Perú. Edición del 15/03/2021, página 16
- [7]. Butrón Fernández, C, Cerida Apolaya A. *Propuesta de un marco regulatorio que incentive las inversiones eficientes en generación eléctrica en el Perú*. Tesis de Maestría en Regulación de los Servicios Públicos. Pontificia Universidad Católica del Perú, 2020. <https://tesis.pucp.edu.pe/repositorio/handle/20.500.12404/16948?show=full>
- [8]. Antayhua López O, Huamán Pérez, R. *¿Debe reconsiderarse el mecanismo de ingresos garantizados para el gasoducto sur peruano?* Tesis de Maestría en Regulación y Gestión de los Servicios Públicos. Universidad del Pacífico, 2018. <https://repositorio.up.edu.pe/handle/11354/2130?show=full>
- [9]. Hidrocarburos en el Perú. GSP. Solo la construcción del gasoducto demandará más de 4,000 millones de dólares. 25 de julio de 2014. <https://www.losidrocarburosnelperu.org/2014/07/gsp-solo-la-construccion-del-gasoducto-demandara-mas-de-4000-millones-de-dolares/>
- [10]. Rosa María Flores Araoz. Día de la Energía 2018.
- [11]. Gutiérrez Peña C. 2019. *Se avencinan tiempos de competencia en el suministro de gas natural en el Perú*. Lima, Conferencia en el Colegio de Ingenieros del Perú.
- [12]. Baca G. *Fundamentos de Ingeniería Económica*. 3ª Edición (2003). ISBN-13: 970-10-4016-3
- [13]. Erossa V. *Proyectos de Inversión en Ingeniería (su metodología)*. 1ª Edición (1991). ISBN- 968-18-1933-0
- [14]. Espinoza L. *Camisea: Impacto en el Sector Energético*. Noviembre del 2000. [http://www2.osinerg.gob.pe/Infotec/GasNatural/pdf/CAMISEA\\_Impacto\\_Sector\\_Energetico.pdf](http://www2.osinerg.gob.pe/Infotec/GasNatural/pdf/CAMISEA_Impacto_Sector_Energetico.pdf)
- [15]. Diario Gestión. *Reducen de siete a tres las regiones del sur a conectarse con redes de gas natural*. Edición del 25/08/2021, página 11.
- [16]. Heredia F. *Biden restringe el financiamiento para el gas y lo cuestiona como “combustible de transición”*. Energía Online. 17/08/2021. <https://www.energiaonline.com.ar/biden-restringe-el-financiamiento-para-el-gas-y-lo-cuestiona-como-combustible-de-transicion/>
- [17]. Saldarriaga J. *Hemos entregado al Gobierno una sólida propuesta para llevar el gas al sur*. Diario El Comercio, Lima, 24/02/2020. <https://elcomercio.pe/economia/dia-1/odebrecht-contugas-hemos-entregado-al-gobierno-una-solida-propuesta-para-llevar-gas-al-sur-gasoducto-noticia/?ref=ecr>



**Wilmer Jara Velásquez.** Facultad de Ingeniería Mecánica Eléctrica y Electrónica de la Universidad Nacional San Luis Gonzaga de Ica, Perú. Los autores pertenecemos al Departamento de Energía y Producción y Red de Energía del Perú. Ingeniero Mecánico Electricista, obtuvo su grado de Magister en Ingeniería Mecánica y Eléctrica por la Universidad Nacional San Luis Gonzaga de Ica en el 2008. Egresado de la Maestría de Energética de la Universidad Nacional de Ingeniería en 1998. Docente Principal de la Universidad Nacional San Luis Gonzaga, expositor en congresos nacionales e internacionales en Cuba, México, Argentina y Uruguay. Mis líneas de investigación se ubican en desalinización, gas natural, eficiencia energética y docencia universitaria.





## Caracterización fracción vegetal de residuos urbanos como fuente de biomasa para combustible sólido

FERNANDO D. BARAJAS<sup>1</sup>, MARCO A. MARTÍNEZ<sup>1</sup>, JOSÉ G. RUTIAGA<sup>2</sup>, ROBERTO GUERRA<sup>1</sup>, AGUSTÍN CASTRO<sup>1</sup> Y VÍCTOR-MANUEL RUIZ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química, Morelia, Michoacán, 58030, México

<sup>2</sup>Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Facultad de Tecnología de la Madera, Morelia, Michoacán, 58030, México

<sup>3</sup>Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Ecosistemas y Sustentabilidad, Morelia, Michoacán, 58190, México

Autor de Correspondencia: Fernando Damián Barajas Godoy (e-mail: fbarajas@umich.mx).

**RESUMEN** En este caso de estudio se caracterizaron las propiedades físicoquímicas de la fracción orgánica de residuos sólidos urbanos de origen vegetal, se conformó un sistema de lotes de 7 recolecciones (Bn, n=1-7) de la zona sur-poniente de la ciudad de Morelia, Michoacán, México. Tal como fueron recolectados los residuos se identificó que la mezcla de sustratos es heterogénea cualitativa y cuantitativamente, se identificaron 19 tipos de sustratos, el lote 7 (B7) fue el más rico en diversidad; en términos de la diversidad de sustrato en cada lote se identificó la presencia de grupos funcionales de lignocelulósicos por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier, las bandas con señales más intensas y próximas entre sí aparecieron en los lotes: B1, B4, B5, B6 y B7. Cualitativamente la presencia de lignocelulósicos en general es homogénea a pesar del contenido heterogéneo de sustrato. Se realizaron análisis proximales y se compararon con los obtenidos de una muestra de aserrín, los resultados revelaron que B7 presenta el valor más elevado de compuestos orgánicos volátiles 77.25%, el más bajo corresponde a B1 con 71.19%; el mayor contenido de carbono fijo se encontró en B2 con 19.47% y el menor en B7 con 13.2%; el mayor contenido de cenizas se encontró en B6 con 12.94% y el menor en B2 con 7.46%. Los resultados del poder calorífico revelaron que B2 presentó el valor más elevado (19.76 MJ/kg) y el menor en B6 (17.89 MJ/kg). En comparación con los resultados de aserrín 88.8%, 10.04%, 1.16% y 19.16%, compuestos orgánicos volátiles, carbono fijo, cenizas y poder calorífico respectivamente, exhibe valores cercanamente próximos a los obtenidos de la fracción orgánica de residuos sólidos

urbanos de origen vegetal; también se demostró que a pesar de la diversidad de sustratos en cada lote se tienen resultados en las propiedades evaluadas estrechamente próximos entre sí. La biomasa encontrada en la fracción orgánica de residuos sólidos urbanos de origen vegetal podría aplicarse como fuente de biomasa por sí sola o como complemento con biomasa forestal para la obtención de biocombustible sólido.

**PALABRAS CLAVE:** Biomasa, Proximales, Poder Calorífico, Caracterización, FORSU.

### 1. INTRODUCCIÓN

La biomasa empleada para la generación de energía calórica se clasifica en leña, carbón vegetal, residuos agrícolas y forestales, pellets y briquetas; para el 2015 la biomasa representó al rededor del 9% del suministro de energía primaria mundial siendo poco más de la mitad empleada para uso tradicional en la cocción de alimentos y calefacción de interiores. Se estima que en México 28 millones de personas dependen del uso de leña para realizar actividades de cocción y calefacción además de su aplicación en pequeñas industrias tabiqueras y de alfarería [1]. La principal fuente de biomasa para la obtención de biocombustible densificado a escala global es biomasa forestal [2], sin embargo, podría ser cada vez más restringido su acceso debido al deterioro por incendios, cambio de uso de suelo y otras causas [3], su uso se ve amenazado cuando la velocidad de consumo es mayor a la velocidad de generación natural [4], esto ha motivado a



# Congreso Internacional de Energía 2021

investigadores estudiar la valorización de otras fuentes de biomasa, principalmente la encontrada en residuos [4–7], lo que permite contar con valiosa información para la toma de decisiones sobre su manejo, tratamiento y disposición [8–11]. En México una persona genera en promedio casi 1Kg de residuos sólidos, al año se generan casi 42 millones de toneladas y al rededor del 38% son residuos orgánicos [12]. Al relleno sanitario de la ciudad de Morelia ingresan en promedio 1200 toneladas diarias de basura que representa un tercio de la generada en el estado, en un año la generación de basura se incrementó 8%, en contraste la población aumento 12% por década [13]. Conforme llega la basura al relleno sanitario se crean estratos sepultados, donde la fracción orgánica de residuos sólidos urbanos (FORSU) que los acompaña se descompone en condiciones anóxicas, liberando lixiviados y gases. Cuando los rellenos sanitarios no cuentan con un sistema de captación de gases para su aprovechamiento liberan a la atmósfera gases de efecto invernadero (GEI); la planeación para aprovechar FORSU por digestión para evitar depositarlos en los vertederos municipales encuentra desafíos como en los casos en los que FORSU podrían presentar metales pesados u otros materiales que inhiben la digestión anaeróbica [14]. En el presente caso se estudiaron las características fisicoquímicas de FORSU de origen vegetal para valorizarla como fuente de biomasa para la obtención de biocombustible sólido.

## 2. MÉTODOS Y MATERIALES

### 2.1. Recolección de muestras

El trabajo se desarrolló como caso de estudio de la biomasa encontrada en FORSU, obtenida de una zona representativa ubicada al sur-poniente de la ciudad de Morelia, Mich. A través de un servicio privado de recolección de basura se conformó un sistema de 7 lotes de 3Kg cada uno.

### 2.2. Identificación de sustratos

Se identificó la variación entre lotes por tipo y fracción másica de sustrato, tal como fueron recolectados cada lote conservó su constitución y de cada lote se extrajeron muestras para identificar cualitativa y cuantitativamente los sustratos, se realizaron observaciones por triplicado.

### 2.3. Acondicionamiento de la biomasa

En cada lote se homogenizó el tamaño de los sustratos fraccionándolos hasta formar piezas rectangulares de dimensiones máximas de 100 mm x 50 mm x 5mm de largo, ancho y profundidad respectivamente. Cada lote se sometió a secado a condiciones ambientales, sobre una lámina de 90 cm x 60 cm hasta reducir el contenido de humedad base húmeda debajo del 10%. Posteriormente la biomasa se procesó en un molino de discos de atrición y se tamizó, recuperando las partículas retenidas en una malla 40.

### 2.3. Caracterización físico-química de la biomasa

FORSU se caracterizaron por espectroscopía infrarroja en un equipo Perkin Elmer 400, se obtuvieron espectros de absorbancia en un rango de número de onda de 4000 cm<sup>-1</sup> a 650 cm<sup>-1</sup> con cuatro barridos. Se realizaron análisis proximales siguiendo la metodología indicada en ASTM D1762-84(2007). El poder calorífico se determinó en una bomba calorimétrica PARR6772.

## 3. RESULTADOS

Del análisis cualitativo y cuantitativo en cada lote por sustrato se identificaron 19 tipos de materiales, todos de origen vegetal; un grupo de materiales que no corresponde al de origen vegetal se identificó como materia extraña, en la tabla 1 se resumen los lotes y sustrato encontrado en cada uno de ellos. En B7 se encontró la mayor diversidad de componentes con 17 tipos de sustrato, B1 y B2 presentaron el menor número de componentes con 7 tipos de sustrato.

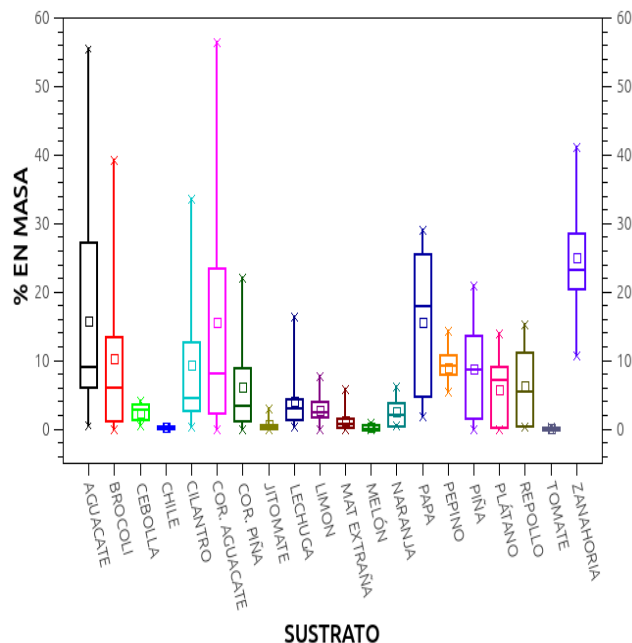
**TABLA 1.** Sustrato encontrado en cada recolección

SUSTRATO	RECOLECCIÓN						
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
Aguacate	*	*	*	*	*	*	*
Brócoli			*	*		*	*
Cebolla			*	*	*	*	*
Chile							*
Cilantro	*	*		*	*	*	*
Cor. Aguacate	*	*	*	*			*
Cab. Piña	*				*	*	*
Jitomate						*	*
Lechuga	*	*	*	*	*	*	*
Limón			*	*	*	*	*
Mat. Extraña	*	*		*	*	*	*
Melón		*					
Naranja	*	*					
Papa			*	*	*	*	*
Pepino			*	*	*	*	*
Piña	*	*		*	*		
Plátano	*	*				*	*
Repollo						*	*
Tomate							*
Zanahoria			*	*	*	*	*

En la gráfica de la figura 1 se reportan los resultados de la fracción másica de cada sustrato correspondiente a todo el universo de datos encontrados en los lotes, en general los sustratos presentes en mayor proporción son: aguacate, brócoli, cilantro, piña, papa, plátano, repollo y zanahoria. En todo caso la fracción másica y el tipo de sustrato varía entre cada lote, en algunos lotes se llegaron a encontrar sustratos que aparecen en otros lotes; tal como se conforman los lotes se conservó cada uno y respecto de esta condición se identificaron los grupos funcionales en cada lote. La biomasa consiste principalmente de tres componentes:

# Congreso Internacional de Energía 2021

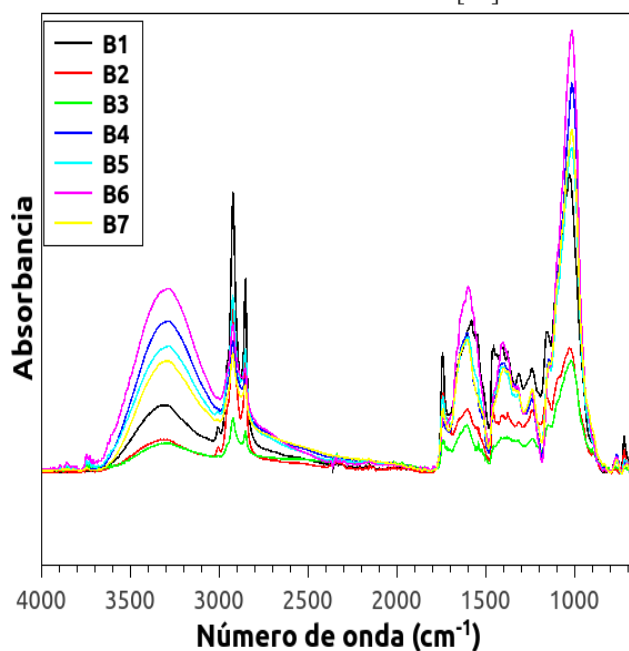
celulosa, hemicelulosa y lignina, cuyo contenido varía de un sustrato a otro [5, 15] y una fracción de extraíbles [16].



**FIGURA 1:** Residuos observados en todo el conjunto de lotes y su proporción en fracción másica

La biomasa leñosa posee superficies duras debido a la alta proporción de lignina que mantiene estrechamente unidas sus fibras, en cambio la biomasa no leñosa tiene las menores proporciones de lignina permitiendo holgura entre las fibras de celulosa haciéndola más flexible [2]. La caracterización de la biomasa por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) aporta valiosa información sobre las características estructurales en la identificación de los grupos funcionales [17]. La glucosa, unidad monomérica de la celulosa y otros polisacáridos es susceptible de oxidarse de forma natural cuando se desechan los residuos en la preparación de alimentos, los espectros obtenidos por FTIR presentados en la figura 2 a priori demuestran que las moléculas lignocelulósicas se conservaron a lo largo de las etapas de procesamiento principalmente a la condición de oxidación natural, presentando señales claras y más intensas las muestras analizadas de B1 y B4 a B7. En todo caso las muestras de cada lote presentaron señales en las bandas del mismo número de onda. Se encontraron 8 grupos de señales: 1) La señal que aparece en 3294 cm<sup>-1</sup> es la banda debida al alargamiento del enlace entre O-H en grupos -OH de alcoholes monoméricos, fenoles y alcoholes con puente de hidrógeno, 2) las señales que aparecen en 2918 cm<sup>-1</sup> y 2850 cm<sup>-1</sup> son las bandas debidas al estiramiento del enlace C-H de compuestos saturados, 3) la señal que aparece en 1742 cm<sup>-1</sup> es debida a la interacción en el enlace entre C=O, 4) en 1556 cm<sup>-1</sup> aparece la banda correspondiente al estiramiento del enlace C=C de anillos aromáticos, 5) en 1458 cm<sup>-1</sup> y

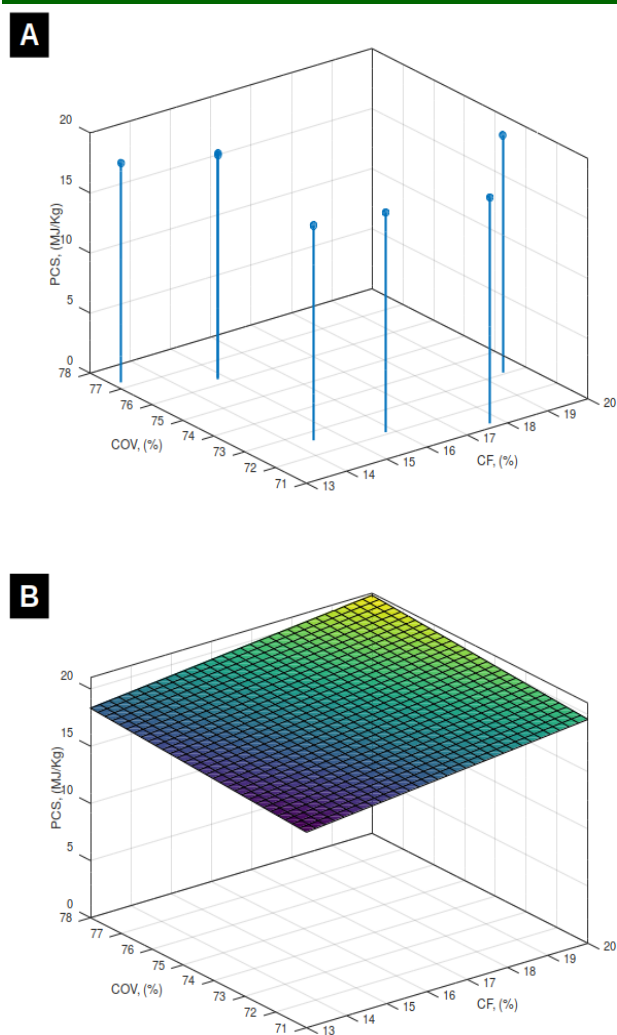
1402 cm<sup>-1</sup> aparecen las señales debidas a la interacción C-H en grupos metilo y metileno, 6) en 1114 cm<sup>-1</sup> aparece la banda debida al estiramiento de enlaces entre C-O de carbohidratos como polisacáridos y ésteres aromáticos, 7) en 1315 cm<sup>-1</sup> y 1055 cm<sup>-1</sup> aparecen las bandas debidas al estiramiento del enlace C-O característico de la celulosa [17], 8) entre 1200 cm<sup>-1</sup> a 600 cm<sup>-1</sup> aparecen las bandas debidas a la interacción C-H en la celulosa [15].



**FIGURA 2:** Las bandas aparecen en las mismas posiciones para todas las muestras respecto de la condición inicial

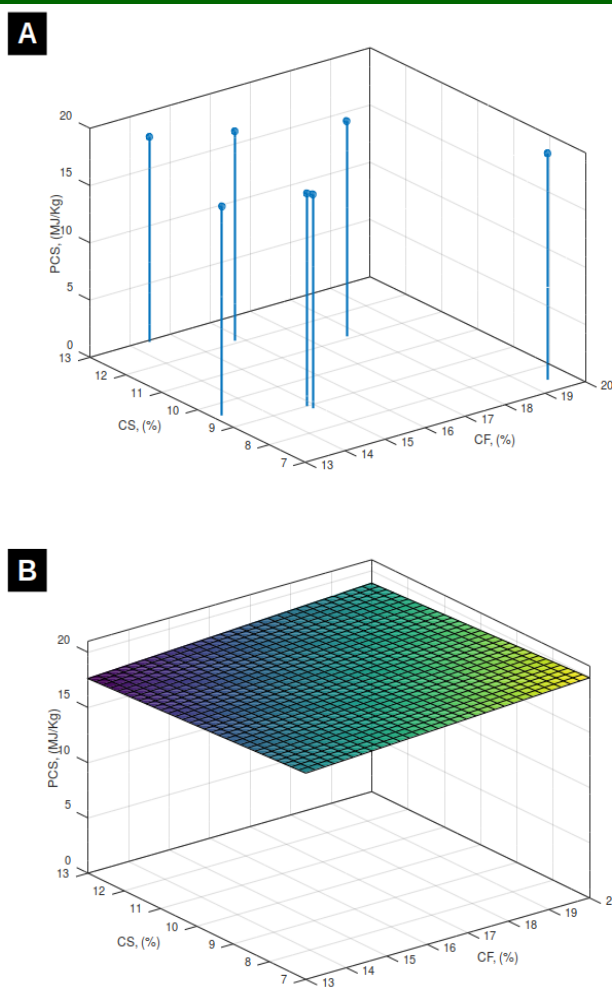
Es esencial contar con datos de parámetros como análisis elemental, proximal y poder calorífico en los procesos de incineración, pirólisis y gasificación [18]. Se realizaron análisis proximales a muestras de los 7 lotes y una muestra testigo de aserrín virgen de pino, dado que la biomasa forestal a escala global es la principal fuente para obtener pellets [2]. La muestra del lote B7 conformada principalmente de cáscara de papa, zanahoria y pepino presentó el mayor porcentaje de compuestos orgánicos volátiles (COV), el mínimo se encontró en la muestra de B1 conformada principalmente de aguacate y cilantro, aunque ésta posee el valor más alto de carbono fijo (CF), en tanto B7 presentó el valor más bajo. La muestra del lote B2 reportó el menor porcentaje de cenizas (CS) y B6 el más alto.





**FIGURA 3:** Interacción CF-COV y la respuesta de PCS de A) Resultados experimentales, B) Modelo de ajuste lineal

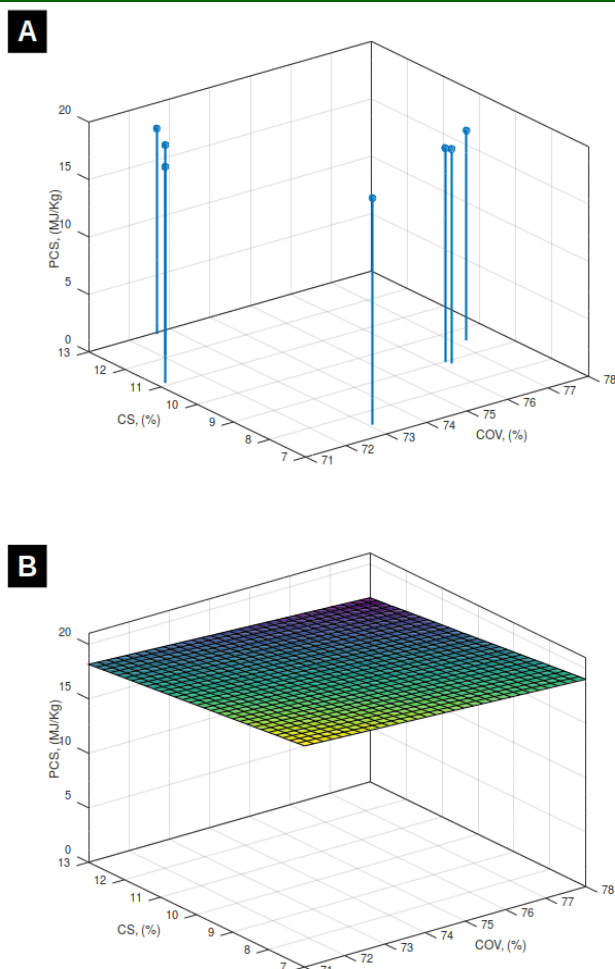
PCS define el alcance de aplicación de un determinado biocombustible, tanto si se destina a ser usado en combustión directa o en co-combustión para uso domiciliario en la cocción de alimentos, calefacción de interiores ó para uso industrial en la generación de energía térmica o eléctrica, PCS es una de las variables más importantes al considerar un tipo de biomasa para su conversión en biocombustible sólido [5, 19]. Los resultados experimentales del PCS en función de CF y COV se reportan en la figura 3A. La relación entre el PCS en términos de CF y COV presentan clara relación de tendencia lineal que se observa en la figura 3B. En general los valores más altos observados de CF y COV favorecen el valor de PCS.



**FIGURA 4:** Interacción de CF-CS y la respuesta de PCS de A) Resultados experimentales, B) Modelo de ajuste lineal

Cuanto menores son los porcentajes de cenizas que deja el biocombustible se reducen las frecuencias de mantenimiento tanto para removerlas como para eliminar las incrustaciones que se forman debido a estas en los dispositivos de combustión [19, 20]. En la figura 4A se reportan los resultado de PCS en términos de CF y CS, en la figura 4B se observa la tendencia lineal que relaciona a PCS con CF y CS, de la que se nota que el valor de PCS se favorece cuando se tienen los valores más altos de CF y los más bajos de CS. En la figura 5A se reportan los resultados experimentales de PCS en términos de COV y CS. En la figura 5B se puede observar la tendencia de relación lineal que relaciona a PCS con COV y CS, en este caso se observó que PCS se favorece cuando COV y CS registran los valores más bajos, es decir que la interacción entre COV y CS tiene un efecto negativo en el valor de PCS.





**FIGURA 5:** Interacción de COV-CS y la respuesta de PCS de A) Resultados experimentales y B) Modelo de ajuste lineal

Los resultados promedio de proximales y PCS para la biomasa obtenida de FORSU y de aserrín se resumen en la tabla 2. El valor promedio de PCS en FORSU es comparable al determinado a partir de aserrín.

**TABLA 2.** Comparación de resultados de análisis proximales y PCS

BIOMASA	CF	COV	CS	PCS(MJ/Kg)
FORSU	16.18	77.26	10.23	18.67
ASERRÍN	10.04	88.8	1.16	19.16

## 4. CONCLUSIONES

Se demostró que PCS ofrecido por FORSU es comparable al de la biomasa forestal aunque ésta contenga mayor contenido de lignocelulósicos. No obstante la condición inicial de la biomasa de FORSU los valores de PCS en cada lote son cercanos dentro del rango observado, con valor promedio de 18.6 MJ/Kg y desviación estándar 0.62 MJ/Kg. FORSU pueden ser transformados en un producto

de valor energético por su potencial energético exhibido para obtener biocombustible sólido con aplicaciones domésticas y de mediana industria. Es necesario estudiar en etapas posteriores las condiciones de procesamiento y su efecto en las propiedades como biocombustible densificado y su rendimiento de potencial energético.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece cordialmente por todas las atenciones facilitadas para la realización de pruebas, análisis y/o ensayos en el desarrollo de este proyecto a:

- Laboratorio de Innovación y Evaluación en Bioenergía (LINEB) de la Universidad Autónoma de México (UNAM), campus Morelia.
- Laboratorio de Innovación de Tecnología Rural (LITR) del Cluster de Biocombustibles Sólidos (CBS) en colaboración con el Grupo Interdisciplinario de Tecnología Rural Apropiable (GIRA A.C.)
- Laboratorios del Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química (DCIQ) de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH)

## REFERENCIAS

- [1]. R. Tauro, C. García, M. Skutsch, y O. Masera, "The potential for sustainable biomass pellets in Mexico: An analysis of energy potential, logistic costs and market demand.", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. (82), pp. 380–389, (2018). doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.036>
- [2]. D. Bajwa, T. Peterson, N. Sharma, J. Shojaeiarani, y S. Bajwa, "A review of densified solid biomass for energy production", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. (96), pp. 296–305, (2018). doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.040>
- [3]. F. Chapela, "Estado de los bosques en México". CCMSS, 2012.
- [4]. REMBIO, "Biocombustibles sólidos", Red Mexicana de Biocombustibles, (2019). <http://rembio.org.mx/areas-tematicas/biocombustibles-solidos/> (consultado ene. 29, 2019).
- [5]. J. Gaibor, S. Pérez, B. Velázquez, Z. Niño, y V. Domínguez, "Dendrometric characterization of corn cane residues and drying models in natural conditions in Bolivar Province (Ecuador)", *Renewable Energy*, vol. (86), pp. 745–750, (2016). doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2015.09.009>
- [6]. M. Lucian, M. Volpe, G. Lihui, G. Piro, y J. Goldfarb, "Impact of hydrothermal carbonization conditions on the formation of hydrochars and secondary chars from the organic fraction of



## Congreso Internacional de Energía 2021

- municipal solid waste*", Fuel, vol. (233), pp. 257–268, (2018). doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.060>.
- [7]. S. Mor, K. Ravindra, A. Visscher, R. Dahiya, y A. Chandra, "Municipal solid waste characterization and its assessment for potential methane generation: A case study.", Science of the Total Environment, vol. 371, pp. 1–10, (2006). doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.04.014>.
- [8]. M. Edjabou, J. Martín, C. Scheutz, y T. Fruergaard, "Statistical analysis of solid waste composition data: Arithmetic mean, standard deviation and correlation coefficients", Waste Management, vol. (69), pp. 13–23, (2017) doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.08.036>.
- [9]. O. Ayeleru, F. Okonta, y F. Ntuli, "Municipal solid waste generation and characterization in the City of Johannesburg: A pathway for the implementation of zero waste", Waste Management, vol. (79), pp. 87–97, (2018). doi: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.07.026>.
- [10]. K. Miezah, K. Obiri, Z. Kádár, B. Fei, y M. Mensah, "Municipal solid waste characterization and quantification as a measure towards effective waste management in Ghana", Waste Management, vol. (46), pp. 15–27, (2015). doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.09.009>.
- [11]. H. Wang y Y. Nie, "Municipal Solid Waste Characteristics and Management in China", Air & Waste Management Association, vol. (51), pp. 250–263, (2001). doi: 10.1080/10473289.2001.10464266.
- [12]. SEMARNACC, "Residuos sólidos", SEMARNACC, 2019. [www.gob.mx/residuos-solidos](http://www.gob.mx/residuos-solidos) (consultado ene. 01, 2019).
- [13]. P. Vázquez, "Generación de basura en Morelia", Dirección de Residuos Sólidos de Morelia, Morelia, (2018).
- [14]. V. Abad, R. Avila, T. Vicent, y X. Font, "Promoting circular economy in the surroundings of an organic fraction of municipal solid waste anaerobic digestion treatment plant: Biogas production impact and economic factors", Bioresources Technology, vol. 283, pp. 10–17, (2019). doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.064>.
- [15]. Z. Zhang, M. Zhu, y D. Zhang, "A Thermogravimetric study of the characteristics of pyrolysis of cellulose isolated from selected biomass", Applied Energy, vol. 220, pp. 97–93, (2018). doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.03.057>.
- [16]. S. Vignote y R. Martínez, *Tecnología de la madera*, 3a. España: Ediciones Mundi-Prensa, (2006).
- [17]. X. He et al., "Physicochemical and spectroscopic characteristics of dissolved organic matter extracted from municipal solid waste (MSW) and their influence on the landfill biological stability", Bioresources Technology, vol. 102, pp. 2322–2327, (2011). doi: 10.1016/j.biortech.2010.10.085.
- [18]. H. Zhou, A. Meng, Y. Long, Q. Li, y Y. Zhang, "Classification and comparison of municipal solid waste based on thermochemical characteristics", Journal of the Air & Waste Management Association, vol. (64), pp. 597–616, (2014). doi: <https://www.tandfonline.com/action/showCitFormats?doi=10.1080/10962247.2013.873094>.
- [19]. P. Pradhan, S. Mahajani, y A. Arora, "Production and utilization of fuel pellets from biomass: A review", Fuel Processing Technology, vol. (181), pp. 215–232, (2018). doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.09.021>.
- [20]. M. Mostafa et al., "The significance of pelletization operating conditions: An analysis of physical and mechanical characteristics as well as energy consumption of biomass pellets", Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. (105), pp. 332–348, (2019). doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.053>.





## Análisis de la competitividad de la empresa petróleos mexicanos a través del modelo box-jenkins, y su proyección para el año 2022

CANDY VILLA LUNA<sup>1</sup>, JULIETA EVANGELINA SÁNCHEZ CANO<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Juárez del Estado de Durango, Facultad de Economía, Contaduría y Administración, Fanny Anitúa s/n Los Ángeles, Durango, Durango, 34000, México.

Autor de Correspondencia: Julieta Evangelina Sánchez Cano. julieta.san2009@ujed.mx

**RESUMEN.** La empresa Petróleos Mexicanos (PEMEX) ha mostrado un conjunto de problemas que le han generado grandes pérdidas, entre ellas la pérdida de competitividad, es por esto mismo la presente investigación realiza un análisis de la competitividad de esta empresa, medida a través de los estados financieros de la misma, fundamentado en cuatro indicadores; liquidez, actividad, endeudamiento y rentabilidad. Posteriormente, se hace una proyección con el modelo Box-Jenkins que pretende explicar, cómo se desarrollarán a futuro los cuatro indicadores, a fin de entender su conducta dentro de la empresa, antes y después de haber pasado por el evento mundial de COVID 19, con el fin de generar conocimiento relevante que pudiera ser de utilidad para la toma de decisiones empresariales.

**PALABRAS CLAVE:** PEMEX, Competitividad, Box-Jenkins.

“un conjunto de problemas que le han originado la pérdida de competitividad, capacidades y habilidades para impulsar su crecimiento e impulsar acciones que pudiesen detonar en un mejor desempeño de la industria petrolera”.

Al respecto, se vuelve necesario estudiar los diferentes indicadores que contribuyen con el logro de la competitividad empresarial, sin embargo, en este estudio, solo se analizan aquellos relacionados con el desempeño económico-financiero de la empresa a través de sus estados financieros y posterior al análisis, se hace una comparativa con la empresa Equinor de Noruega, la cual se toma como referente por ser una empresa de éxito mundial y líder de la industria petrolera según lo exponen los autores [13]. A lo anterior se le suma una proyección que se realiza con el fin de conseguir información relevante de los indicadores medidos en el futuro próximo.

### 2. COMPETITIVIDAD

Existen varios enfoques y opiniones acerca del significado que se le da a la competitividad, sin embargo, tal como lo indica [1] la unanimidad del significado de este término, no es tan evidente ya que hay varias opiniones sobre el mismo y la forma en que se puede medir a través de diferentes métodos y factores determinantes.

Es por esto que, de las múltiples definiciones o significados existentes y para efectos de este estudio, se toman en cuenta aquellas que tienen relación directa con lo que se pretende estudiar. Por lo tanto, el primer concepto que se analiza, es el que habla acerca de medir la competitividad a través de diferentes indicadores, los cuales explica [21], se relacionan con el tipo de cambio, las prácticas de gestión, los recursos naturales, las políticas gubernamentales, entre otros.

Esta definición es más general, sin embargo, determinar la competitividad, sobre todo si hablamos de organizaciones, depende de un gran número de factores que, relacionados

### 1. INTRODUCCIÓN

En esta era de globalización en la que los consumidores cuentan con múltiples opciones para satisfacer sus necesidades y en la que pueden encontrar diversos productos al mejor precio y calidad, las empresas deben estar orientadas a enfrentar la creciente competencia y las fuerzas ambientales que generan esos cambios tal como indican [20]. Lo anterior, ha generado cambios en la forma de gestionar a las organizaciones para volverlas más competitivas ante las presentes exigencias del mercado.

Ante esto, los autores [2], señalan que, “el termino competitividad se ha convertido en el referente obligado del debate económico, hasta el punto de su consideración por numerosos especialistas como el factor clave del éxito” por lo que se considera que la empresa Petróleos Mexicanos, que es actualmente la petrolera más importante de México, debería, por lo tanto, ser la empresa más competitiva del país. Sin embargo, PEMEX enfrenta, según lo que expone [12],





entre sí, pueden contribuir con su medición. De acuerdo con [4] se distinguen dos grupos: uno de carácter cuantitativo (recursos financieros y físicos) denominado “recursos tangibles” (instalaciones productivas, máquinas, terrenos, capital financiero, etc.) y otros no observables y difícilmente cuantificables (recursos humanos, tecnológicos y reputación), conocidos como “recursos intangibles” (experiencia de los empleados, conocimiento tecnológico, cultura empresarial, reputación de la empresa, etc.).

Algunos autores [2] definen que “la economía financiera de la empresa se centra en el estudio de los problemas que le son propios a una de las áreas funcionales en que la misma se subdivide”, por lo que resulta importante realizar análisis de los instrumentos financieros que consideran los activos y el capital de la empresa para proporcionar instrumentos analíticos adecuados.

Es entonces que “cualquier empresa que aspire a ser competitiva deberá adoptar una determinada estrategia financiera en función de la naturaleza de las variables que definan la competencia del sector en el que actúa, que contribuya a la consecución de unas u otras ventajas competitivas” [2].

## 2.1. Indicadores financieros que contribuyen a la medición de la competitividad

Se plantea que, uno de los instrumentos que mejor contribuye a medir el desempeño gerencial y económico es el análisis financiero, debido a que al realizar un estudio de este tipo en la organización se puede tener un diagnóstico que contribuye con la toma de decisiones sobre inversión, financiamiento y planes de acción, además señala información importante que se deriva del cálculo de indicadores como; liquidez, endeudamiento, actividad y rentabilidad [9].

Por lo tanto, saber manejar de forma adecuada la información que arroja un análisis financiero es vital para la gestión de las organizaciones, así como para el impacto en las cifras económicas y el desempeño de la misma [6].

Además, como lo mencionan [14], se ha conseguido probar que existe un nexo entre la gestión financiera y la competitividad y mencionan que para lograr esa competitividad de la que tanto se habla, la empresa deberá someterse a los factores de gestión financiera.

“La gestión financiera son una serie procesos y directrices, orientadas a ofrecer a las empresas un sistema financiero de acuerdo a sus objetivos, por ello debe existir una coherencia entre los flujos financieros, de tal manera que sus ingresos como las reservas primarias de efectivo contribuyan al pago de las obligaciones de ella” [22].

Por lo tanto, se entiende que para lograr la competitividad se requiere de indicadores financieros que ayuden a evaluar el estado actual de una empresa, para de esa forma conocer aquellos factores en los que se debe poner más énfasis y con ello llevar una adecuada gestión organizacional que plantee estrategias adecuadas, sobre todo en la cuestión financiera.

## 2.2. Indicadores financieros que contribuyen a la medición de la competitividad

Cualquier empresa que aspire a ser competitiva, deberá elaborar estrategias financieras que se apeguen a las variables que definen la competencia y que contribuyen con la consecución de la ventaja competitiva [1].

Es por esto que, como lo explican [7], los indicadores financieros se vuelven relevantes para determinar las diferencias y similitudes de las empresas competitivas y las que no lo son, además, es posible entender que el grado de eficiencia de la empresa, puede ser medido a través de indicadores clave como; rentabilidad, endeudamiento y liquidez.

Estos indicadores, seleccionados para evaluar a través de ellos la competitividad de las empresas en cuanto a su desempeño económico-financiero son los que, según los estudios [2], [3] entre otros, señalan que, tanto la liquidez, actividad, endeudamiento y rentabilidad son significativos para diagnosticar un sector económico, por lo tanto, estos se pueden definir como sigue:

- **Indicadores de Liquidez.** “La liquidez hace referencia a la seguridad financiera que debe tener toda entidad, para cubrir los compromisos y deudas con terceros, según el tiempo pactado; por consiguiente, refleja la capacidad que tiene una empresa para realizar el pago de sus obligaciones financieras a corto plazo conforme estas se vayan venciendo (...) Si la liquidez, en una organización es baja, ocasiona inconvenientes financieros que podrían llevar a la quiebra, debido al incumplimiento en el pago de sus obligaciones” [19].
- **Indicadores de Endeudamiento.** Según lo explica [18], “el nivel de deuda de una organización indica la cantidad de dinero prestado por otras personas que se utiliza para tratar de obtener utilidades” [19].
- **Indicadores de Actividad.** “Las razones financieras de actividad forman parte de los indicadores financieros, que contribuyen en la medición de la eficiencia con la que han sido administradas las cuentas para ser convertidas en efectivo. Estas razones al tener su enfoque en las cuentas de inventario, cuentas por pagar y cuentas por cobrar muestran el tiempo y las veces en el que una empresa transforma sus recursos en efectivo en un período







económico definido, y de esta forma expresa la liquidez que presenta la empresa” [19].

● **Indicadores de Rentabilidad.** Para [16], la rentabilidad es fundamental en el análisis financiero ya que esta es capaz de medir el modo en el que la empresa, puede crear un superávit para ser repartido a los asociados, luego de realizar su actividad principal que son las ventas y de beneficiar a aquellos factores productivos involucrados. Así también, puede compararse con los recursos totales invertidos en la actividad, como medida de la eficiencia lograda.

### 3. LA COMPETITIVIDAD EN LAS ORGANIZACIONES: LOS MODELOS MEXICANO Y NORUEGO

“Petróleos mexicanos es la Compañía nacional de petróleo en México; en su carácter de empresa productiva del Estado es propiedad exclusiva del gobierno federal, cuenta con personalidad jurídica y patrimonio propios, así como con autonomía técnica, operativa y de gestión. Esta empresa juega un papel primordial en el fortalecimiento de la seguridad y soberanía energética de México” [11].

“Equinor es una empresa energética internacional presente en más de 30 países en todo el mundo, incluidas varias de las provincias de petróleo y gas más importantes del mundo. Fundada en 1972 con el nombre Den Norske Stats Oljeselskap AS-Statoil (la compañía petrolera estatal noruega)” [5]. Ahora nombrada Equinor, en honor a la transición que experimenta con sus sistemas de energía modernos.

PEMEX y Equinor son dos empresas de la industria del petróleo que se encargan de hacer que sus respectivos países tengan un aprovechamiento máximo de este recurso, sin embargo, si bien entre ellas encontramos similitudes, también diferencias muy marcadas. Estas diferencias, se sabe, son referentes a su manejo o gestión organizacional, de acuerdo con [10], quien explica que el modelo mexicano de PEMEX tiene algunas deficiencias que se pueden convertir en oportunidades de mejora en varias áreas, incluida la administración y gestión adecuada de sus recursos.

Además, debido a que en la actualidad el planeta entero ha sufrido de cambios drásticos ocasionados por el evento mundial de COVID 19 (Coronavirus), en el que a la fecha de la realización de este documento ha ocasionado más de 4 millones de muertes alrededor del mundo, y en donde México se encuentra en cuarto lugar en el ranking de fallecidos y casos confirmados de contagio según los datos de Bloomberg (2021), se vuelve complicado entender los diferentes efectos que este

fenómeno ha ocasionado tanto en la salud como en la economía del mundo y sobre todo del país. México, esta entonces sufriendo por la cuestión económica y más aún cuando por causa de este fenómeno mundial, “una de las principales fuentes de ingreso del gobierno federal con un promedio de 11%”, se viene abajo junto con la caída de los precios del petróleo según el Oil and Gas Innovación Fórum 2019.

Por lo anterior, se le ha dado una gran importancia a la realización de estudios que contribuyan con el mejoramiento de una empresa tan relevante para México y que se considera es parte fundamental de la seguridad nacional, debido a que el país es dependiente de los recursos que se obtienen a partir del petróleo, tal como lo indica [15]. “México es conocido por ser un productor con alta dependencia de los recursos obtenidos de la producción de energía a partir del petróleo, en la medida que casi el 40% de los ingresos presupuestarios son aportados por PEMEX. Esto hace evidente la fuerte participación del sector energético en las finanzas públicas”. Lo anterior, haciendo énfasis en la problemática actual de la empresa al medir su competitividad por medio de variables relacionadas con el adecuado manejo de la gestión financiera.

De tal forma que, para el presente estudio relacionado con la competitividad de las empresas PEMEX y Equinor, se hace una comparativa de ambas empresas en la cuestión financiera a partir de la información que se ha podido obtener del periodo 2008 a 2019, relacionado con los índices de liquidez, actividad, endeudamiento y rentabilidad, a través de la razón circulante, rotación de inventarios, índice de endeudamiento y el margen bruto de utilidades respectivamente.

Lo anterior con la finalidad de obtener información que ayude a determinar una proyección de los datos hacia el año 2022 y determinar por medio de la comparativa las acciones adecuadas para implementar según los resultados.

### 4. MODELO ESTADÍSTICO COMPARATIVO DE PEMEX Y EQUINOR.

La presente investigación es deductiva, descriptiva y mixta, acompañada de un análisis de los indicadores que inciden en el funcionamiento económico-financiero de la empresa Petróleos Mexicanos y desarrolla un comparativo con la empresa Equinor de Noruega, además de realizar una proyección hacia el año 2022 en cuanto a indicadores de







liquidez, endeudamiento, actividad y rentabilidad que tiene que ver con la medición de la competitividad de las empresas.

Asimismo, se utilizaron los estados financieros consolidados de las organizaciones PEMEX y Equinor en el periodo de 2008 a 2019 como fuente principal de información. Dicha fuente y las demás utilizadas en este estudio, provienen de las páginas web oficiales, artículos investigativos, trabajos de investigación, libros especializados, revistas científicas entre otras.

Las técnicas estadísticas que se emplean en el presente estudio pertenecen al análisis de series de tiempo económicas, tomando en cuenta para ello la utilización de los métodos de pronóstico de secuencia histórica y el enfoque clásico, así como los métodos de descomposición para el análisis descriptivo del comportamiento de las series consideradas y la metodología de Box-Jenkins, para con ello lograr obtener los modelos de pronósticos financieros.

## 4.1. La metodología Box-Jenkins

La Metodología de los modelos ARIMA (Autoregressive Integrated Moving Average), fue formalizada por Box y Jenkins en 1976, por lo que también se les denomina modelos de Box- Jenkins. Este enfoque parte del hecho de que la serie temporal que se trata de predecir es generada por un proceso estocástico cuya naturaleza puede ser caracterizada mediante un modelo [8]. Básicamente, explica [17] que la metodología Box-Jenkins consiste en encontrar un modelo matemático que represente el comportamiento de la serie temporal de datos, y permita hacer previsiones únicamente introduciendo el periodo de tiempo correspondiente.

## 4.2. Fases de la metodología Box-Jenkins

La aplicación de la metodología de Box Jenkins para la identificación, validación y empleo de un modelo ARIMA (p, d, q) no estacional de pronóstico para una serie de tiempo, considero las siguientes fases:

### Fase 1

1. Recopilación de datos.
2. Estudio descriptivo y representación gráfica de la serie. En caso de que la serie no sea estacionaria:
3. Eliminación de la tendencia mediante la obtención de diferencias. Número de diferencias necesaria será el valor d.
4. Transformación previa de la serie (mediante logaritmo natural), en caso necesario, para estabilizar la varianza.
5. Realización de pruebas de estacionariedad, como la prueba Dickey Fuller aumentada (ADF), para la cual la

hipótesis nula es  $H_0$ : la serie no es estacionaria, a fin de confirmar la estacionariedad de la serie.

### Fase 2

6. Identificación del modelo estacionario inicial: determinación ordenes p y q, mediante la revisión del correlograma de las funciones de autocorrelación (fac o fas), en el caso de q y el correlograma de la función de autocorrelación parcial facp o fap, en el caso de p.

### Fase 3

El valor de p, d q permitirá identificar un modelo inicial ARIMA (p, d, q) cuyos parámetros habrán de estimarse.

### Fase 4

7. Pruebas de validación del modelo: la validación del modelo se basa en el análisis de los errores o residuales (diferencias entre valores reales y estimados). Los elementos a considerar en la validación son:

- La obtención del RMSE (raíz del error cuadrático medio) y el MAPE (promedio del error absoluto porcentual), como medidas de ajuste del modelo.
- La realización de la prueba de Ljung Box para verificar la hipótesis nula de no autocorrelación de los residuales.
- La realización de pruebas de significancia estadística de los parámetros del modelo, para las cuales la hipótesis nula es que el parámetro no es significativo.

8. Si fuese el caso, mejora del modelo propuesto, es decir, repetir pasos 6 y 7 y obtención del modelo final.

### Fase 5

9. Obtención de las predicciones o pronósticos y sus intervalos de confianza.

## 4.2.1. Los modelos ARIMA (p, d, q) no estacionales

A continuación, se describen los modelos AR(p), MA(q), ARMA (p, q) y ARIMA (p, d, q), así como la notación empleada para expresarlos.

**Modelo AR(p).** Un modelo Autorregresivo de orden 1 AR (1) puede expresarse como:

$$y_t = \phi_1 y_{t-1} + \phi_0 + a_t \quad (1)$$

En este modelo, se efectúa una regresión de la variable temporal sobre sí misma con respecto al valor que toma con un periodo de diferencia. Se estiman entonces los parámetros  $\phi_1$  y  $\phi_0$  y se espera que el error aleatorio  $a_t$  no presente autocorrelación.

Si la diferencia a considerar es de orden p, el modelo pasa a ser (2):

$$y_t = \phi_1 y_{t-1} + \phi_2 y_{t-2} + \dots + \phi_p y_{t-p} + \phi_0 + a_t \quad (2)$$





lo que implica estimar  $p$  parámetros más  $\phi_0$  y en ese caso hablamos de un modelo autorregresivo de orden  $p$  o AR(p). **Modelo MA(q).** Una alternativa de explicación para la variable temporal  $y_t$  es a través de los errores al estimarla en periodos anteriores, respecto a un valor medio, de manera que el modelo de medias (o promedios) móviles de orden 1 (es decir, considerando un periodo anterior) está expresado como (3):

$$y_t = \mu + \theta_1 a_{t-1} + a_t \quad (3)$$

donde  $\mu$  es el valor constante alrededor del cual se mueve la variable temporal y  $\theta_1$  el parámetro a estimar. Si se consideran  $q$  periodos anteriores (4), la expresión del modelo es:

$$y_t = \mu + \theta_1 a_{t-1} + \theta_2 a_{t-2} + \dots + \theta_q a_{t-q} + a_t \quad (4)$$

lo que implica estimar  $q$  parámetros y en ese caso hablamos de un modelo de medias o promedios móviles de orden  $q$  o MA(q).

**Modelo ARMA (p, q).** Los modelos ARMA reúnen a los modelos AR y MA, de modo que un modelo ARMA de orden  $p$  para el componente autor regresivo y de orden  $q$  para el componente de promedios móviles (5) puede expresarse como:

$$y_t = \mu + \phi_1 y_{t-1} + \dots + \phi_p y_{t-p} + \dots + \theta_1 a_{t-1} + \dots + \theta_q a_{t-q} + a_t \quad (5)$$

es decir, el modelo es la unión del modelo AR(p) con el modelo MA(q) y está expresado en forma sintética como ARMA (p, q).

**Modelo ARIMA (p, d, q).** Para una estimación adecuada del modelo ARIMA es necesario que la serie sea estacionaria en media y varianza. En el caso de las series económicas que no suelen ser estacionarias esto se logra generalmente aplicando logaritmos (para estabilizar la varianza) y diferencias entre los valores de la serie (para estabilizar la media). El orden de estas diferencias es el orden de integración de la serie.

Un modelo autorregresivo integrado de medias móviles ARIMA (p, d, q) es un modelo ARMA (p, q) aplicado a una serie integrada de orden d, denotada como I(d), es decir, a la que ha sido necesario diferenciar d veces para eliminar la tendencia. De acuerdo con lo anterior, la expresión para un modelo ARIMA (p, d, q) obtenido al aplicar al modelo ARMA d diferencias (6), es:

$$\Delta^d y_t = \mu + \phi_1 \Delta^d y_{t-1} + \dots + \phi_p \Delta^d y_{t-p} + \dots + \theta_1 a_{t-1} + \dots + \theta_q a_{t-q} \quad (6)$$

## 4.2.2. RMSE (Root mean square error, Raíz del error cuadrático medio)

Para el periodo  $t$ , el error o residual  $a_t$  es la diferencia entre el valor observado  $y_t$  y el valor obtenido mediante el modelo, denotado por  $\hat{y}_t$  en dicho periodo (7):

$$a_t = (y_t - \hat{y}_t) \quad (7)$$

El error cuadrático (8) es entonces:

$$a_t^2 = (y_t - \hat{y}_t)^2 \quad (8)$$

Si se denomina  $SSE$  (9) a la suma de los cuadrados de los errores:

$$SSE = \sum (y_t - \hat{y}_t)^2 \quad (9)$$

Entonces:

$$RMSE = \sqrt{\frac{SSE}{n}} \quad (10)$$

Es la raíz del error medio y representa lo que en promedio difieren las observaciones de los valores obtenidos mediante el empleo del modelo, de modo que representa una medida del ajuste del modelo (10).

## 4.2.3. MAPE (Mean absolute percent error, Error absoluto porcentual).

Para una observación en particular el error absoluto porcentual  $EAP$  (11) está dado por:

$$EAP_t = \frac{|y_t - \hat{y}_t|}{y_t} (100) \quad (11)$$

Este valor representa lo que difiere porcentualmente el valor de una observación del valor estimado por el modelo, para dicha observación.

El promedio de estos porcentajes es el error absoluto porcentual promedio  $MAPE$  (mean absolute percent error) del modelo (12), es decir:

$$MAPE = \frac{\sum EAP_t}{n} \quad (12)$$

Este valor representa lo que el porcentaje que en promedio difieren las observaciones de los correspondientes valores obtenidos mediante el modelo.

## 4.2.3. Función de autocorrelación





Para una serie estacionaria, la autocorrelación en el desfaseamiento  $k$  (13) está dada por:

$$r_k = \frac{\sum^{n-k} (y_t - \bar{y})(y_{t+k} - \bar{y})}{\sum^n (y_t - \bar{y})^2} \quad (13)$$

Este valor mide la relación lineal entre las observaciones de la serie temporal separadas por un desfaseamiento de  $k$  unidades de tiempo, tomado valores entre 1 y -1, según dicha relación sea directa o inversa. La función de autocorrelación (fac) o función de autocorrelación simple (fas), es la relación de estos valores para  $k=1, 2, \dots$  y la gráfica de dichos valores se denomina correlograma de dicha función.

## 4.2.4. Función de autocorrelación parcial

Para una serie estacionaria, la autocorrelación parcial  $r_{kk}$  (14) en el desfaseamiento  $k$  (15) está dada por:

$$r_{kk} = r_1 \quad \text{si } k = 1 \quad (14)$$

$$r_{kk} = \frac{r_k - \sum_{j=1}^{k-1} r_{k-1,j} r_{k-j}}{1 - \sum_{j=1}^{k-1} r_{k-1,j} r_j} \quad \text{si } k = 2, 3, \dots \quad (15)$$

donde:

$$r_{kj} = r_{k-1,j} - r_{kk} r_{k-1,k-j} \quad (16)$$

Este valor mide la autocorrelación de las observaciones de la serie temporal separadas por un desfaseamiento de  $k$  unidades de tiempo, sin los efectos de las observaciones intermedias. La función de autocorrelación parcial (facp o fap), es la relación de estos valores para  $k=1, 2, \dots$  y la gráfica de dichos valores se denomina correlograma de dicha función (16).

## 4.2.5. Pruebas de significancia de los parámetros del modelo

Esta prueba permite verificar la significancia estadística de los parámetros que integran el modelo de Box Jenkins.

Sea  $\omega$  un parámetro cualquiera de un modelo de Box Jenkins (17),  $\hat{\omega}$  su estimador puntual y  $s_{\hat{\omega}}$  el error estándar de dicho indicador (18). La prueba de significancia estadística de dicho parámetro es:

$$H_0: \omega = 0 \quad (17)$$

$$H_a: \omega \neq 0 \quad (18)$$

El estadístico de prueba (19) está dado por:

$$EP = \frac{\hat{\omega}}{s_{\hat{\omega}}} \quad (19)$$

Dicho estadístico tiene una distribución de probabilidad  $t$  de Student con  $n - n_p$  grados de libertad, donde  $n_p$  es el número de parámetros del modelo, de modo que se rechaza  $H_0$  (20), si:

$$|EP| = t_{(n-n_p), \alpha/2} \quad (20)$$

## 4.2.6. Intervalos de confianza para los pronósticos.

Si denotamos la estimación puntual de un pronóstico  $\tau$  periodos después de las  $n$  observaciones (21), como:

$$\hat{y}_{n+\tau}(n) \quad (21)$$

un intervalo de  $100(1 - \alpha)\%$  de confianza de para dicho pronóstico (22), está dado por:

$$\hat{y}_{n+\tau}(n) \pm t_{(n-n_p), \alpha/2} SE_{n+\tau}(n) \quad (22)$$

Donde

$SE_{n+\tau}(n)$  es el error estándar del pronóstico (23), el cual depende a su vez de:

$$s = \sqrt{\frac{SSE}{n-n_p}} \quad (23)$$

De acuerdo con lo anterior, el intervalo es más angosto si el error estándar es menor o la confianza es menor y es más ancho si el error estándar es mayor o la confianza es mayor.

## 5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En el análisis de resultados correspondiente a cada empresa una vez aplicada la metodología de Box-Jenkins, se obtiene el modelo de pronóstico para el año 2022 de acuerdo a cada indicador medido y de acuerdo a la relación que se tiene con la competitividad de la siguiente forma:

- Indicador de Liquidez: Índice de Solvencia
- Indicador de Actividad: Rotación de Inventarios
- Indicador de endeudamiento: Índice de endeudamiento
- Indicador de rentabilidad: Margen bruto de utilidades





De ahí que, resulte el compendio de las series originales obtenidas para todos los índices tanto para PEMEX como para Equinor, según se indica a continuación.

## 5.1. Resumen de resultados para PEMEX (México)

El resumen de los resultados que se obtienen para los diferentes índices de PEMEX, se puede observar en la Figura 1 y en las tablas contiguas, donde el Índice 1 es el de la razón circulante, el Índice 3 es rotación de inventarios, el Índice 5 es el índice de endeudamiento y el Índice 7 es el margen bruto de utilidad.

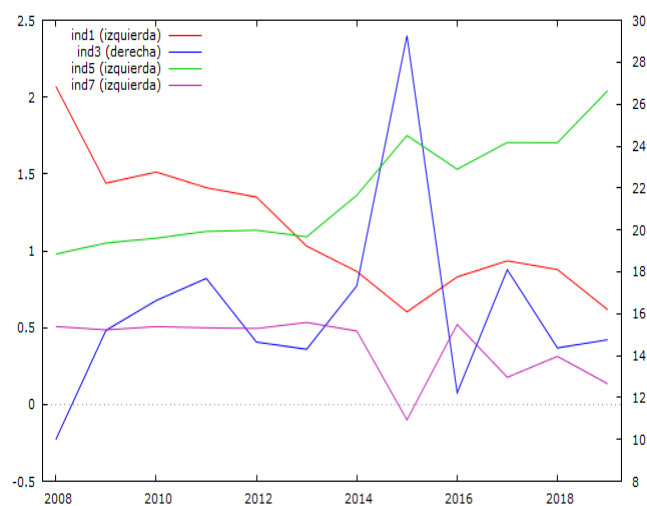


FIGURA 1. Series originales, obtenidas para todos los índices de PEMEX.

TABLA I. Pemex: Resultados de la validación de los modelos de Box Jenkins para los índices financieros de PEMEX.

Índice	Valor p	Modelo	RMSE	MAPE	Valor p	Constante
	ADF	ARIMA		(%)	Ljung Box	
Índice de Solvencia	0.009	(0,1,0)	0.236	18.0	0.730	E.S.
Rotación de Inventarios	0.016	(0,0,0)	1.855	8.4	0.514	E.S.
Índice de endeudamiento	0.023	(0,1,0)	0.124	6.4	0.246	E.S.
Margen bruto de utilidades	0.001	(1,1,0)	0.108	38.0	0.832	E.S.

\* Observaciones atípicas en los años que se indican

Fuente: Elaboración propia

TABLA II. Pemex: Pronósticos (Estimaciones puntuales y límites de los intervalos de 90% de confianza).

Índice	2020			2021			2022		
	Valor	Límite inferior	Límite Superior	Valor	Límite inferior	Límite Superior	Valor	Límite inferior	Límite Superior
Solvencia	0.48	0.06	0.91	0.35	-0.25	0.96	0.22	-0.52	0.96
Rotación de Inventarios	15.9	12.59	19.30	15.4	11.84	19.09	15.6	11.99	19.32
Endeudamiento	2.14	1.91	2.37	2.23	1.91	2.56	2.33	1.94	2.73
Margen bruto de utilidades	0.25	0.06	0.45	0.17	-0.03	0.38	0.23	-0.03	0.49

Fuente: Elaboración propia

## 5.2. Resumen de resultados para Equinor (Noruega)

El resumen de los resultados que se obtienen para los diferentes índices de Equinor, se puede observar en la Figura 2 y en las tablas contiguas, donde el Índice 1 es el de la Razón circulante, Índice 3 es rotación de inventarios, el Índice 5 es el índice de endeudamiento y el Índice 7 es el margen bruto de utilidad.

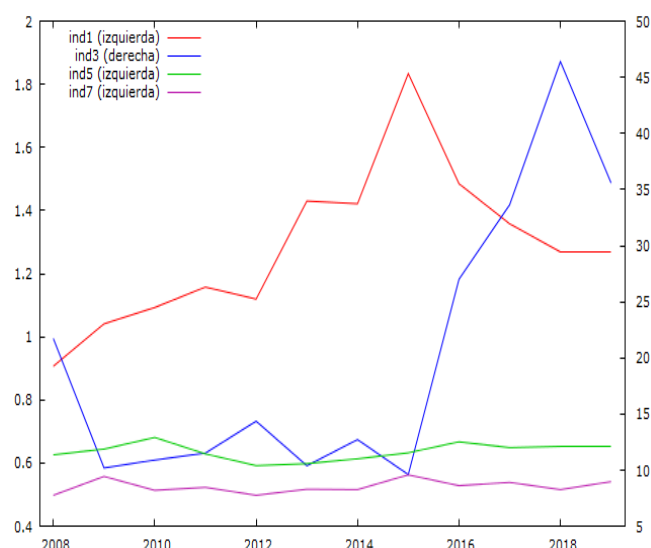


FIGURA 2. Series originales, obtenidas para todos los índices de Equinor.

TABLA III. Pemex: Resultados de la validación de los modelos de Box Jenkins para los índices financieros de Equinor.





Índice	Valor p	Modelo	RMSE	MAPE	Valor p	Constante
	ADF	ARIMA		(%)	Ljung Box	
Índice de Solvencia	0.024	(0,1,0) 2015*	0.122	6.3	0.345	N.S.
Rotación de Inventarios	0.043	(0,1,0) 2015*	7.675	34.5	0.724	N.S.
Índice de endeudamiento	0.031	(0,0,0)	0.024	2.8	0.157	E.S.
Margen bruto de utilidades	0.032	(1,1,1) 2009,2015*	0.014	1.8	0.265	N.S.

\* Observaciones atípicas en los años que se indican

Fuente: Elaboración propia

**TABLA IV.** Pemex: Pronósticos (Estimaciones puntuales y límites de los intervalos de 90% de confianza).

Índice	2020			2021			2022		
	Valo r	Límite inferio r	Límite Superio r	Valo r	Límite inferio r	Límite Superio r	Valo r	Límite inferio r	Límite Superio r
Solvencia	1.27	1.05	1.49	1.27	0.95	1.58	1.27	0.95	1.65
Rotación de Inventarios	35.5 7	21.66	49.48	35.5 7	15.90	55.25	35.5 7	11.48	59.67
Endeudamien to	0.64	0.60	0.69	0.64	0.59	0.69	0.64	0.59	0.69
Margen bruto de utilidades	0.53	0.50	0.55	0.54	0.51	0.57	0.53	0.49	0.56

Fuente: Elaboración propia

### 5.3. Comparativo PEMEX-Equinor 2022

Como puede observarse en la Tabla V del comparativo entre PEMEX y Equinor, en el año 2022 el índice de endeudamiento es el único indicador que resulta más elevado para México, mientras que, para Equinor la razón circulante, la rotación de inventarios y margen bruto de utilidades son mayores que los de PEMEX.

**TABLA V.** Compartivo PEMEX-Equinor 2022

Índice	2022	
	Pemex	Equinor
Razón circulante	0.22	1.27
Rotación de Inventarios	15.66	35.57
Índice de endeudamiento	2.33	0.64
Margen bruto de utilidades	0.23	0.53

Fuente: Elaboración propia

## 6. CONCLUSIONES

Uno de los aspectos fundamentales para la gestión de la empresa petrolera es conocer su nivel de competitividad actual y en periodos venideros. Para poder determinar lo

anterior, existen muchos procedimientos estadísticos que contribuyen a indagar esos valores, sin embargo, un procedimiento fiable y utilizado para poder predecir lo que sucederá en periodos próximos, es el modelo estadístico a través de la metodología de Box-Jenkins. Este modelo consiste en determinar el comportamiento de un indicador o varios, en este caso, los indicadores señalados para identificar la competitividad de una empresa en cuanto a su desempeño financiero.

De acuerdo con lo anterior, las variables estudiadas a través del modelo utilizado son; liquidez, actividad, endeudamiento y rentabilidad, mismas que de acuerdo a los resultados arrojan que, para la empresa PEMEX se tiene un resultado decreciente en tres de los indicadores medidos (liquidez, actividad y rentabilidad), es decir que estas variables no influyen de manera positiva en la competitividad de la empresa. Mientras que, el elevado resultado del índice de endeudamiento, influye de manera negativa en la competitividad de la empresa, debido principalmente a que esta no puede, de manera adecuada, cumplir con sus pagos.

Finalmente, cuando se expone el pronóstico que resulta de estas variables hacia el año 2022, nos encontramos que; en el comparativo realizado de la empresa PEMEX, contra la empresa noruega de Equinor, para la primera se obtuvieron resultados igual de desfavorables como los ha venido teniendo en la actualidad la empresa mexicana. En cambio, para Equinor se muestran resultados favorables que demuestran que es una empresa exitosa, gracias a su gestión empresarial, incluida la gestión económica-financiera y es por ello que cuando comparamos sus resultados y los proyectamos hacia el futuro, es notorio el éxito que tiene la empresa, caso contrario a lo que ocurre con PEMEX.

Lo anterior nos demuestra que en la actualidad PEMEX es una empresa con una deficiente competitividad y grandes fallos en la cuestión financiera, y que además, esto continuará en el año 2022 mientras no se tomen medidas para mejorar la gestión empresarial y sobre todo, poner mayor atención hacia los estudios de los estados financieros que hablan acerca de los puntos débiles de las organización y que nos ayudan a observar los cambios que serán necesarios y los ajustes que deberían tomarse en cuenta para mejorar la competitividad de la empresa. Es por esto, que, resulta importante conocer el estado actual y sus proyecciones a futuro, de los indicadores que miden la competitividad de las empresas, para con ello dirigir los esfuerzos hacia la obtención de mejoras y el desarrollo de estrategias que pongan especial atención en la competitividad y que esas estrategias competitivas, estén estrictamente encaminadas al logro de objetivos bien planteados.







La presente investigación es una contribución a la generación de conocimiento a través del análisis de datos y la aplicación de herramientas cuantitativas, que se realizaron con el fin de obtener conocimiento que ayude a mejorar la competitividad de las organizaciones.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Escuela Superior de Economía del Instituto Politécnico Nacional, al doctor Humberto Ríos Bolívar que dirige el proyecto “El sector energético frente al desarrollo sostenible y el cambio climático: retos de la revolución 4T”. Proyecto del que resulta este artículo.

## REFERENCIAS

- [1]. Acosta, M. (1999): Factores financieros internos y competitividad empresarial. Departamento de Economía Financiera y Contabilidad, Universidad de La Laguna. Recuperado de: <https://riull.ull.es/xmlui/bitstream/handle/915/10039/cs60.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [2]. Acosta, M. y Medina, U. (1999). Función financiera y estrategia competitiva de la empresa. Investigaciones Europeas de Dirección y Economía de la Empresa. Universidad de la Laguna. Vol. 5, pp. 55-68. Recuperado de <https://redaadem.org/articulos/iedee/v05/052055.pdf>
- [3]. Bloomberg (2021). Mapeo del brote de coronavirus en todo el mundo. Consultado el 07 de agosto de 2021 en: <https://www.bloomberg.com/graphics/2020-coronavirus-cases-world-map/>
- [4]. Cardona, J., Martínez, A., Velásquez, S. y López, Y. (2015). Análisis de indicadores financieros del sector manufacturero del cuero y marroquería: un estudio sobre las empresas colombianas. Colombia. 72 (2) septiembre de 2015. Pp. 156-158.
- [5]. Cuervo García, A. (1993), "El papel de la empresa en la competitividad", Papeles de Economía Española, núm.56, pp.363-378.
- [6]. Equinor (2020). Empresa petrolera Equinor y su Organización. Disponible en: <https://www.equinor.com/en/about-us/about-our-name-change.html> el 11 de noviembre de 2020.
- [7]. Guardo, F. P., Arrieta, J. V., & Cardozo, N. H. (2018). Análisis financiero: Enfoques en su evolución. Criterio Libre, 16(28), 85-104. Retrieved from <https://search.proquest.com/docview/2125263709?accountid=36552>
- [8]. Izquierdo García, Belinda y Schuster Fonseca, Juan (2008). CONSTRUCCIÓN DE INDICADORES PARA LA COMPETITIVIDAD. CASO DE EMPRESAS DIRIGIDAS POR MUJERES EN LA REGIÓN DE XALAPA, VER., MÉXICO. *Investigación Administrativa*, (102), 82-102. [Fecha de Consulta 5 de abril de 2021]. ISSN: 1870-6614. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=456045208006>
- [9]. Jiménez, J.F.; Gázquez, J.C. y Sánchez, R. (2006). La capacidad predictiva en los métodos Box-Jenkins y Holt-Winters: una aplicación al sector turístico. Universidad Almería.
- [10]. Nava Rosillón, Marbelis Alejandra. (2009). Análisis financiero: una herramienta clave para una gestión financiera eficiente. *Revista Venezolana de Gerencia*, 14(48), 606-628. Recuperado en 19 de mayo de 2021, de [http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1315-99842009000400009&lng=es&tln=es](http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1315-99842009000400009&lng=es&tln=es).
- [11]. Plan de Negocios de Petróleos mexicanos y sus empresas Productivas Subsidiarias (2019-2023). PEMEX, versión pública. Págs. 222. Consultado el 26 de junio de 2020. Recuperado de: [https://www.PEMEX.com/acerca/plan-de-negocios/Documents/pn\\_2019-2023\\_total.pdf](https://www.PEMEX.com/acerca/plan-de-negocios/Documents/pn_2019-2023_total.pdf)
- [12]. Rabasa, K (2013). Auges petroleros en México: sucesos fugaces. *Economía UNAM*, 10(29), 35-55. Recuperado en 20 de julio de 2020, Disponible en: [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1665-952X2013000200003](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1665-952X2013000200003)
- [13]. Romo, D (2016). Refinación de petróleo en México y perspectiva de la Reforma Energética. *Problemas de desarrollo vol.47 no.187 México oct./dic. 2016*. Disponible en: [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0301-70362016000400139&lang=es](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0301-70362016000400139&lang=es)
- [14]. Romo, Pérez y Jiménez (2013). La industria petrolera de Noruega, ¿Experiencias aplicables en México? *Mundo siglo XXI. Revista del CIECAS-IPN*, Núm. 30, Vol. VII, PP.51-56.
- [15]. Saavedra, M.; Camarena, M. (2017). La Gestión Financiera de las PYME en la Ciudad de México. *Contaduría Universidad de Antioquia*, 71, pp. 149-173. Disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/328149317\\_La\\_Gestion\\_Financiera\\_de\\_las\\_PYME\\_en\\_la\\_Ciudad\\_de\\_Mexico\\_y\\_su\\_relacion\\_de\\_la\\_competitividad](https://www.researchgate.net/publication/328149317_La_Gestion_Financiera_de_las_PYME_en_la_Ciudad_de_Mexico_y_su_relacion_de_la_competitividad)
- [16]. Sánchez, J. (2012). “The Mexican energy sector in the global environment”. In J. Sánchez, *Energy Policy Strategic Studies*, Durango, México: UJED, pp. 137-160.
- [17]. Libros  
Bonsón, E., Cortijo, V. Y Flores, F. (2009). Análisis de estados financieros. Pearson Educación, SA,





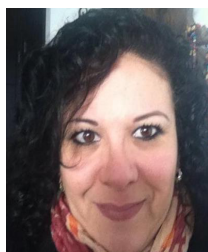
2009. ISBN: 9788483222263, Materia: 33. Págs. 284.
- [18]. Chatfield, C. (1989): *The Analysis of Time SERIES: An introduction*. 4ªed. Chapman & Hall.
- [19]. Gitman, Lawrence J., (2007). “Principios de Administración Financiera”. México. Editorial Pearson Educación, 2007.
- [20]. Gitman, L. J., & Zutter, C. J. (2012). Principios de administración financiera. México: Pearson Educación
- [21]. Gultinan, J., Paul, G. & Madden, T. (2007). Gerencia de marketing: Estrategias y programas (6ª ed.). México: McGraw-Hill.
- [22]. Porter, M (2008). Estrategia competitiva. Técnicas para el análisis de los sectores industriales y de la competencia. México: Grupo Editorial Patria.
- [23]. Ortiz, A. (2005). Gerencia Financiera y Diagnostico Estratégico, (2ª ed.) Bogotá: McGrawHill.

Miembro del Sistema Nacional de Investigadores. Teniendo como principal área de investigación Economía sectorial: Energía. Cuenta con mas de 70 publicaciones entre libros, capítulos y artículos indexados.



**Candy Villa Luna.** Universidad Juárez del Estado de Durango (UJED) , Facultad de Economía, Contaduría y Administración (FECA). Durango, Dgo. México. Licenciada en Administración por la FECA, Durango, México. (). Maestra en Administración Pública por la FECA, Durango, México (). Teniendo como principal área de investigación la gestión o estrategia organizacional. Docente de la Escuela Comercial Práctica de la UJED, impartiendo la materia de administración. Docente en la Facultad de Economía Contaduría y Administración de la

UJED, impartiendo diferentes materias como; principios de administración y perspectiva de género. Publicación en un capítulo del libro de Sánchez, J., Villarreal, F. y García W. (2020). “Gestión estratégica, automatización industrial y tecnologías de la información y comunicación”. Durango: Universidad Juárez del Estado de Durango. Julio 2020. Primera edición. ISBN: 978-607-503-233-7. Además se tiene participación activa en la Academia de Administración de la FECA y en el cuerpo académico en formación dentro de la misma facultad, denominado “Gestión Estratégica de las Organizaciones”.



**Julieta Evangelina Sánchez Cano.** Universidad Juárez del Estado de Durango (UJED) , Facultad de Economía, Contaduría y Administración (FECA). Profesora de tiempo completo. Durango, Dgo. México. Doctora en Economía Internacional y Desarrollo por la Universidad Complutense de Madrid (2008). Prometeo Senior 2014 (Ecuador). Visiting professor ILAS Columbia University (2013 -2015).





## Evaluación energética de un sistema de cogeneración para aeronaves

APOLO ROJAS ÁVILA<sup>1,3</sup>, JULIO VALLE HERNÁNDEZ<sup>2,3</sup>, VICTOR CASTILLO JIMÉNEZ<sup>2</sup>  
RAUL ROMAN AGUILAR<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto Tecnológico Nacional de México, Álvaro Obregón, Departamento de Ciencias Básicas, CDMX, 01550, México

<sup>2</sup>Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Escuela Superior de Apan, Ingeniería en Tecnología del Frío, Apan, Hidalgo, 42039, México

<sup>3</sup>Universidad Politécnica Metropolitana de Hidalgo, Maestría en Ingeniería Aeroespacial, Toluca, Hidalgo, 43860, México

Autor de Correspondencia: Apolo Rojas Ávila (e-mail: apolorojasavila@yahoo.com).

**RESUMEN** El cambio climático generado por la emisión de gases de efecto invernadero ha motivado el desarrollo de sistemas más eficientes para la generación de energía; esto mediante procesos más eficientes y/o la implementación de sistemas de cogeneración. En este trabajo se presenta la evaluación energética de un sistema de cogeneración, que emplea un arreglo de dispositivos termoelectricos de efecto Seebeck, para aprovechar el calor residual del motor de una aeronave. Lo anterior permitiría reducir el consumo de combustible y por consecuencia reducir las emisiones de gases contaminantes al ambiente. La evaluación energética se realiza partiendo de las condiciones de operación en estado estacionario del motor turbofan. A partir de un análisis termodinámico y del modelado de la transferencia de calor se obtiene la distribución de temperaturas en el motor, que permite determinar la sección de tobera y turbina para la instalación del sistema termoelectrico, así como la elección de los materiales semiconductores con mejor rendimiento.

Como resultados se obtiene el calor residual disponible en las secciones de tobera y turbinas que es de 469.2 KW térmicos, de los cuales es posible aprovechar 85 KW eléctricos por medio del sistema termoelectrico instalado en los cuatro motores de la aeronave. Se concluye con la evaluación del impacto generado por la energía eléctrica aprovechable en la aeronave y por el ahorro de combustible de la misma.

**PALABRAS CLAVE:** Motor turbofan, Cogeneración eléctrica, Calor residual, Termoelectrico, Simulación CFD.

### 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad uno de los retos en el sector aeronáutico es la reducción del consumo de combustible y de emisiones contaminantes [1], así como las variables relacionadas a estos parámetros; el peso y la eficiencia principalmente.

La cogeneración de energía es un proceso en el cual se transforma energía intrínseca de un combustible a energía eléctrica o trabajo y el excedente térmico (calor residual) es aprovechado por un subsistema [2]. Este proceso tiene mayor impacto si la energía aprovechada es energía de desecho para generar energía eléctrica aprovechable, lo cual mejora el rendimiento de un sistema, disminuyendo el consumo de combustible y reduciendo la emisión de gases contaminantes.

Por otra parte, los sistemas termoelectricos, son dispositivos que permiten convertir energía térmica en electricidad, y viceversa. Estos se clasifican en tres tipos; efecto Peltier, descubierto por el físico francés Peltier J.C. [3]; efecto Thomson, descubierto por William Thomson [4] y efecto Seebeck, descubierto por el alemán Thomas Johan Seebeck [5]. Este último consiste en generar una diferencia de potencial a partir de un gradiente de temperatura, lo cual permite su uso en aplicaciones de generación y cogeneración de energía eléctrica. Los sistemas termoelectricos pueden ser utilizados en condiciones extremas, lo que los hace ideales en aplicaciones del sector aeronáutico, espacial, y en ubicaciones terrestres remotas [10], mostrando resultados prometedores en vehículos de combustión interna [11].

En las aeronaves los motores consumen gran cantidad de combustible para la propulsión y por consecuencia generan calor residual que es expulsado en los gases de combustión, parte de este calor residual puede ser aprovechado mediante un sistema de cogeneración termoelectrica lo cual permite hacer el sistema más eficiente, como en el caso de la propuesta del presente trabajo.

### 2. MATERIALES Y METODOS.

#### 2.1 Descripción del sistema

Se propone acoplar el sistema termoelectrico a las secciones que recubren las turbinas y la tobera del motor de la

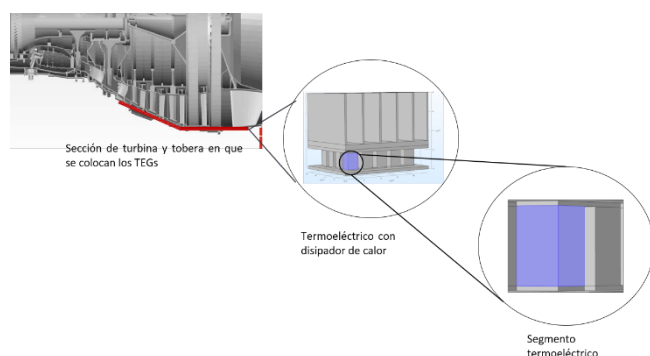


aeronave, como se muestra en la Figura 1. Debido a la distribución de temperatura en las secciones mencionadas se plantea la implementación de tres tipos de semiconductores para los módulos termoelectricos; telurio de bismuto, telurio de plomo y germanio silicio.

El motor turbofan es ampliamente utilizado en el sector aeronáutico y se caracteriza por tener un doble flujo impulsado por un ventilador, o fan, situado en la parte frontal del motor (como se muestra en la Figura 2). El fan es impulsado por la turbina la cual se mueve debido al flujo de gases de escape a alta presión y temperatura que circula a través de ella.

El flujo secundario tiene la función de generar propulsión y refrigerar las secciones que recubren la cámara de combustión, turbina y tobera. Estas características hacen al motor turbofan idóneo para la implementación de un sistema termoelectrico.

La refrigeración de las secciones a alta temperatura, después de la cámara de combustión, genera gradientes de temperatura aprovechables por el sistema de cogeneración. Esto hace de las secciones de turbina y tobera una zona con alto potencial para la cogeneración de energía en la aeronave.



**FIGURA 1:** Corte longitudinal de las secciones de turbina y tobera del motor turbofan con un sistema termoelectrico acoplado.

## 2.2 Metodología

La metodología para la evaluación energética se dividió en cuatro etapas principales:

### 1. Análisis termodinámico del motor.

Aquí se calculan las condiciones de presión, temperatura y características del fluido de trabajo en el ciclo de propulsión. Esto permite determinar la distribución de temperaturas en las secciones de turbinas y tobera, mediante un modelo CFD.

### 2. Selección de los módulos termoelectricos.

A partir de la distribución de temperatura se eligen los materiales semiconductores que componen al sistema de cogeneración, en función a sus propiedades termoelectricas.

### 3. Acoplamiento del sistema termoelectrico al motor.

El acoplamiento se realiza mediante la temperatura de las secciones de turbina y tobera del motor, las cuales son refrigeradas por convección forzada debido al flujo secundario. Esto genera un gradiente de temperatura que puede ser aprovechado por el sistema termoelectrico.

4. Determinación de la energía generada por el sistema de cogeneración. Una vez calculado el potencial eléctrico se determina la potencia generada considerando la relación de resistencia eléctrica del material semiconductor y de carga.

## 3. DESARROLLO

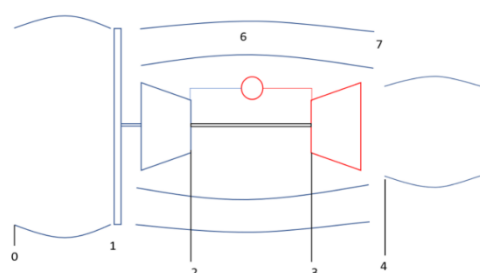
### 3.1 Análisis termodinámico del motor turbofan Trent 900

El motor Trent es el cuarto miembro de la familia Trent e incluye lo último en tecnología probada [6], siendo uno de los más potentes y grandes que la marca Rolls Royce ha producido, además de ser ampliamente utilizado en el sector aeronáutico por aeronaves de Airbus y Boeing.

A partir de las características del motor Trent (Apéndice A) se realizó el análisis termodinámico mediante las propiedades de estancamiento.

Para el análisis de volúmenes de control resulta conveniente utilizar las propiedades de estancamiento (denotadas con el subíndice T), debido a que un solo termino contiene tanto la energía interna como la energía de flujo [9].

El análisis termodinámico del ciclo del motor Trent permite determinar el calor residual disponible en las secciones de turbina y tobera. Es importante calcular el trabajo realizado por el compresor (2), el fan (1), la turbina (3) y el calor que sale por la tobera para determinar el calor residual disponible.



**FIGURA 2:** Estados del ciclo de un motor turbofan.

En la Figura 2 se muestran las secciones analizadas del ciclo de propulsión del motor turbofan, en estado estacionario, a una altitud de 10,000 m. En la Tabla 1 se muestra la sección del motor a la que se hace referencia en cada estado mostrado en la Figura 2.

**TABLA 1: Estados del ciclo de un motor turbofan.**

Estado	Sección del motor
0-1	Entrada de aire al fan
1-2	Entrada y salida de aire del compresor
2-3	Entrada de aire y salida de gases de escape de la cámara de combustión
3-4	Entrada y salida de gases a las turbinas
4-5	Entrada y salida de gases de escape del motor de la tobera
6-7	Flujo de aire secundario

Mediante las propiedades de estancamiento, características de diseño y eficiencias típicas del motor turbofan (Apéndice A), se determinan los siguientes parámetros:

- Trabajo del fan ( $W_{Fan}$ )

$$W_{Fan} = \frac{BPR * T_{T1} \left( \pi_{Fan}^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right)}{\eta_{isf}} \quad (1)$$

$BPR$ : By pass ratio

$T_{T1}$ : Temperatura de estancamiento en el estado 1.

$\pi_{Fan}$ : Relación de presión del fan.

$\eta_{isf}$ : Eficiencia isentrópica del fan.

$k$ : Relación de calores específicos del aire.

- Trabajo del compresor ( $W_c$ )

$$W_c = \frac{C_p * T_{T1} \left( \pi^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right)}{\eta_{ise}} \quad (2)$$

$C_p$ : Capacidad calorífica.

$\pi$ : Relación de presión del motor.

$\eta_{ise}$ : Eficiencia isentrópica del compresor.

- Trabajo de turbina

$$W_T = W_c + W_{Fan} \quad (3)$$

- Velocidad del aire a la entrada del difusor ( $C_0$ )

$$C_0 = M \sqrt{KRT_0} \quad (4)$$

$M$ : Número de Mach.

$R$ : Constante de los gases.

$T_0$ : Temperatura en el estado cero.

- Velocidad real de los gases de combustión a la salida de la tobera ( $C_{5r}$ )

$$C_{5r} = \sqrt{2C_{pg}T_{T5} - T_{5r}} \quad (5)$$

$C_{pg}$ : Calor específico de los gases de combustión.

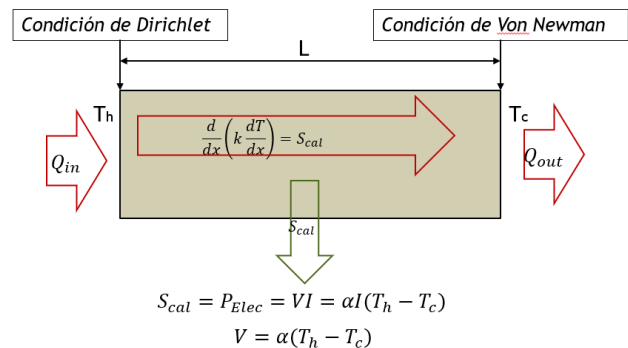
$T_{T5}$ : Temperatura total en el estado 5.

$T_{5r}$ : Temperatura real en el estado 5.

A partir de los resultados del ciclo termodinámico y la obtención del calor disponible en las secciones de turbina y tobera se determina la distribución de temperaturas en dichas secciones, para definir los materiales termoelectricos que permitan la mayor generación de potencial eléctrico y potencia eléctrica.

### 3.2 Sistema de cogeneración termoelectrica

Cada módulo termoelectrico está compuesto de 320 segmentos semiconductores, al aplicar un gradiente de temperatura en cada segmento se genera un potencial eléctrico que puede ser aprovechado en la aeronave. Debido a que cada segmento semiconductor está conectado en serie, el potencial eléctrico generado se suma. En la Figura 3 se muestran el modelado del efecto termoelectrico utilizando calor de entrada ( $Q_{in}$ ), salida ( $Q_{out}$ ) y la potencia eléctrica generada, así como la transferencia de calor en cada segmento semiconductor. En este caso el sumidero de calor ( $S_{cal}$ ) representa la potencia eléctrica generada,  $V$  el voltaje de Seebeck,  $I$  la corriente eléctrica y  $T$  la temperatura en la cara caliente y fría del termoelectrico.



**FIGURA 3. Transferencia de calor, en un semiconductor termoelectrico.**

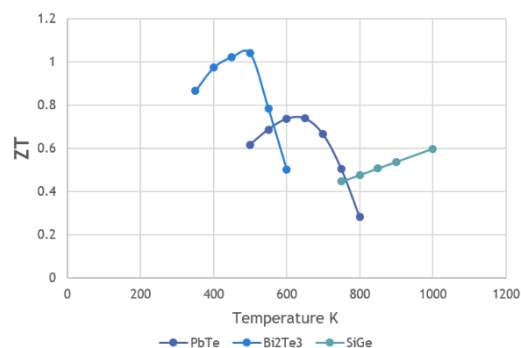
Para la selección de los materiales semiconductores que componen el sistema de cogeneración se consideraron sus propiedades termoelectricas; Coeficiente de Seebeck ( $S$ ), resistividad eléctrica ( $\rho$ ) y conductividad térmica ( $k$ ). Esto a partir de la figura de mérito ( $ZT$ ) que relaciona los tres parámetros para determinar el rendimiento de cada material semiconductor a distintas temperaturas.

Las propiedades termoelectricas del telurio de bismuto, telurio de plomo y germanio silicio se obtuvieron de los datos experimentales reportados en la referencia [7] y [8], a partir de los cuales se realizaron polinomios para determinar las propiedades termoelectricas de cada material semiconductor en función de la temperatura (Apéndice B).

En la Figura 4 se muestra la figura de mérito, a distintas temperaturas, de los materiales semiconductores que



componen el sistema de cogeneración. Se puede observar que para el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  se tiene un mejor rendimiento desde los 350 K (77°C) hasta los 550 K (277°C) donde  $ZT$  toma valores menores a 0.7, a partir de esa temperatura el rendimiento es menor que el  $\text{PbTe}$ , el cual tiene un buen rendimiento desde los 550 K (277°C) hasta los 750 K (477°C) y finalmente el semiconductor  $\text{SiGe}$  tiene mejor rendimiento a altas temperaturas, de 477°C a 727 °C.



**FIGURA 4:** Figura de mérito a diferentes temperaturas de los materiales telur de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ), telur de plomo ( $\text{PbTe}$ ) y germanio silicio ( $\text{SiGe}$ ).

### 3.3 Acoplamiento del sistema de cogeneración al motor

Partiendo del análisis termodinámico del motor, en estado estacionario, de las secciones de tobera y turbinas (temperatura, presión y flujos másicos) se realiza un modelo CFD para determinar la distribución de temperatura, en las secciones mencionadas, permitiendo seleccionar los materiales semiconductores que componen el sistema termoelectrico.

El análisis termodinámico también nos permite realizar el balance energético para calcular el calor residual disponible en las secciones de turbina y tobera, calor que puede ser aprovechado por el sistema termoelectrico para la generación de energía eléctrica.

#### Balance energético

El flujo másico determinado para el empuje de 80 kN es de 44.149 kg/s. Posteriormente se determina el flujo de calor en las secciones de interés. Dicho flujo de calor se calcula mediante el calor que entra (88,866.2 KW), después de la cámara de combustión, menos el calor que sale por la tobera (45,071.9 KW) y restando el trabajo de turbina (43,325.1 KW) dando como resultado el calor que sale a través de las paredes que recubren las turbinas y la tobera (469.2kW). Los resultados mencionados se obtuvieron multiplicando la entalpía correspondiente por el flujo másico primario.

Con el calor disponible y la distribución de temperatura se calcula la potencia eléctrica generada por el sistema termoelectrico, bajo las condiciones de operación del motor turbofan.

## 4. RESULTADOS.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos del análisis termodinámico, el modelo CFD y la energía eléctrica generada por el sistema de cogeneración termoelectrica.

### 4.1. Resultados del análisis termodinámico

Partiendo de las condiciones de diseño del motor y de las eficiencias típicas del proceso termodinámico se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 2, del análisis termodinámico en cada estado del ciclo de propulsión.

**TABLA 2:** Resultados del análisis termodinámico del motor Trent 900 a 10,000 m de altura.

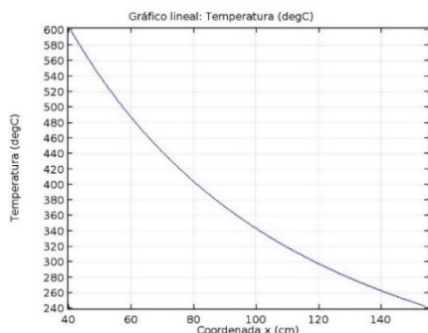
Estado 0	Valor	Estado 4	Valor
$T_{T0}$	254K	$T_{T4}$	968.99K
$P_{T0}$	41.63kPa	$P_{T4}$	130.67kPa
$C_0$	248.54m/s		
Estado 1		Estado 5	
$T_{T1}$	253.7K	$T_{T5}$	968.99K
$P_{T1}$	41.634kPa	$T_5$	661.7K
Estado 2		Estado 6	
$T_{T2}$	792.83K	$T_{T6}$	305.88K
$T_2$	723.42K	$P_{T6}$	74.66kPa
$P_{T2}$	1617.83kPa		
Estado 3		Estado 7	
$T_3$	1800K	$T_{T7}$	305.88K
$P_{T3}$	1585.47kPa	$T_7$	229.86K

En los estados 3, 4 y 5, correspondientes a la salida de la cámara de combustión, salida de las turbinas y salida de la tobera; se puede observar que las temperaturas son de 1800 K, 970 K y 661 K, respectivamente. A partir de estas condiciones de operación del motor Trent se determina el trabajo del fan (434.9 KJ/kg) en el estado 1, el trabajo del compresor (541.8 KJ/kg) en el estado 2 y el trabajo de turbina en el estado 4, el cual se calcula como la suma del trabajo del fan y del compresor.

### 4.2. Distribución de Temperaturas

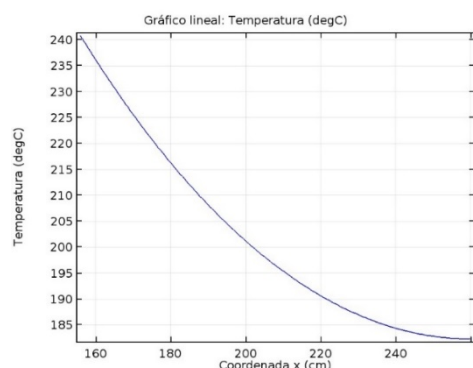
En la Figura 5 se muestra la distribución de temperaturas a lo largo de la turbina, donde el área disponible se considera a partir de los 40 cm. Antes de este punto se está sobre la cámara de combustión, donde se encuentran los sistemas de inyección

y control de combustible, por lo que esta sección no es viable para la instalación de los sistemas termoelectricos. Sobre la turbina el rango de temperaturas va desde los 600 a los 240 °C.



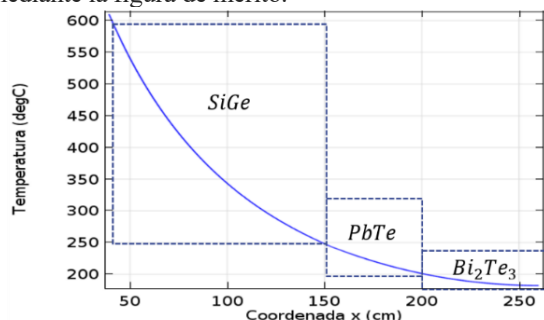
**FIGURA 5:** Distribución de temperaturas en las secciones que recubren la turbina.

La Figura 6 muestra la distribución de temperaturas a partir de la sección de turbina hasta el borde de la tobera, con temperaturas que van de los 240 °C a los 180 °C.



**FIGURA 6:** Distribución de temperaturas en la tobera.

De acuerdo con la distribución de temperaturas mostradas en la figura 5 y 6 se propone el arreglo del sistema termoelectrico, como se muestra en la Figura 7. Considerando el rendimiento a diferentes temperaturas de cada material semiconductor, mediante la figura de mérito.

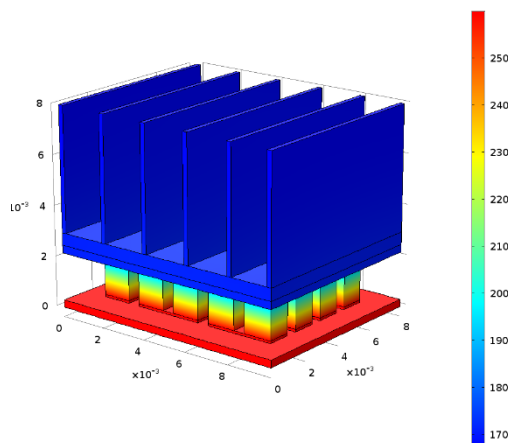


**FIGURA 7:** Distribución de termoelectricos con respecto a la temperatura en las secciones que recubren las turbinas y la tobera.

A partir de las condiciones de operación, temperatura y flujo de aire, en las secciones donde se propone la implementación del sistema termoelectrico, se realiza una simulación CFD para determinar el gradiente de temperaturas a través de un termoelectrico con disipador de calor. Las características de cada módulo termoelectrico se muestran la sección 5.3.

### 4.3. Simulación CFD del sistema termoelectrico

Para la simulación del módulo termoelectrico se consideró una temperatura dentro del rango de operación del material semiconductor Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (240 °C en la cara caliente). Las dimensiones del termoelectrico modelado son de 1cm por 0.8 cm, con 20 segmentos semiconductores.

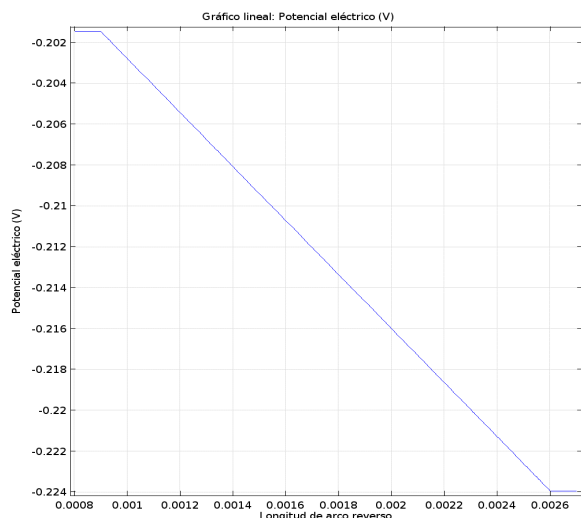


**FIGURA 8:** Modelo CFD de la distribución de temperatura en un termoelectrico de 1cm por 0.8 cm, con 20 segmentos termoelectricos (temperatura en °C).

Con la diferencia de temperaturas obtenida en la simulación y con el coeficiente Seebeck, es posible calcular el potencial eléctrico generado por cada módulo termoelectrico, el cual resulta de 7.04 V por módulo.

En la Figura 8 se muestra la simulación del termoelectrico acoplado a un disipador de calor de aluminio. El disipador de aluminio incrementa seis veces el área de transferencia de calor, además de contar con una alta conductividad térmica (238W/mK), lo que favorece la obtención de un gradiente de temperatura mayor en cada termoelectrico (alrededor de 95 °C), y por consiguiente la generación de un mayor potencial eléctrico (22mV por segmento termoelectrico).

En la Figura 9 se muestra el potencial generado a lo largo de cada segmento termoelectrico modelado.



**FIGURA 9:** Potencial eléctrico generado en cada segmento termoelectrico.

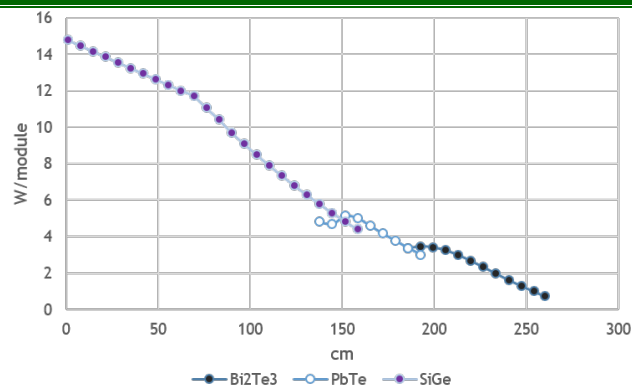
#### 4.4. Potencia eléctrica generada

Para determinar la potencia eléctrica generada por el sistema termoelectrico se considera el área disponible en el motor, la distribución de temperaturas, el área de cada termoelectrico, el número de segmentos semiconductores y el calor disponible (Tabla 3).

**TABLA 3:** Parámetros considerados para determinar la potencia eléctrica generada.

Parámetro	Valor
Calor disponible	469.2kW
Distribución de temperaturas	180°C a 600°C
Área disponible	8m <sup>2</sup>
Área utilizada	7m <sup>2</sup>
Área de cada termoelectrico	16cm <sup>2</sup>
Número de segmentos termoelectricos por módulo	320
Longitud de cada segmento termoelectrico	7mm

En la Figura 10 se muestra la potencia eléctrica generada, por modulo termoelectrico, a lo largo de las secciones que recubren la turbina y la tobera. También se puede observar la sección donde cada material termoelectrico reduce su rendimiento con respecto a otro, esto se relaciona directamente con la figura de mérito de cada material.



**FIGURA 10:** Potencia eléctrica generada por modulo termoelectrico dependiendo del material semiconductor, la temperatura y la sección del motor en que se encuentra. El origen se encuentra en la sección de mayor temperatura (sección que recubre las turbinas).

En la tabla 4 se muestra el área que ocupa cada tipo de modulo termoelectrico y la potencia generada por motor. Considerando que en el caso de la aeronave A380 cuenta con cuatro motores Tren 900, la potencia eléctrica generada es de alrededor de **85.4 KW** eléctricos (21.36 KW por motor).

**TABLA 4:** Potencia generada por cada sección que compone el sistema termoelectrico

Característica	Valor	Potencia generada
Área cubierta por termoelectricos de $Bi_2Te_3$	2.5m <sup>2</sup>	17.5 kW
Área cubierta por termoelectricos de $PbTe$	1m <sup>2</sup>	750 W
Área cubierta por termoelectricos de $SiGe$	3.5m <sup>2</sup>	3.11 kW

## 5. CONCLUSIONES

El porcentaje de energía que suministra el sistema termoelectrico a la aeronave en comparación con la Unidad de Potencia Auxiliar (APU, por sus siglas en inglés) es de 35%, con respecto a los alternadores de cada motor es del 14%, y con respecto al suministro externo de energía es del 23%. Con la energía generada por el sistema termoelectrico se podría prescindir del sistema de Turbina de Aire de Impacto (RAT, por sus siglas en inglés).

Por otra parte, el aprovechar el calor residual de los motores de la aeronave durante el vuelo representa un ahorro en el consumo de combustible de alrededor de 255 litros y por consecuencia una reducción de las emisiones de gases de combustión de 525 Kg.

En conclusión, a partir de la evaluación energética se puede decir que este sistema de cogeneración es rentable, ya que la energía generada, aunque relativamente baja con respecto a la energía térmica disponible, es obtenida a partir del calor residual que usualmente es emitida al ambiente. Este sistema de cogeneración podría ser utilizado como un sistema



auxiliar para la aeronave, pues es ligero, con un peso total de alrededor de 30 kg. Además el sistema prácticamente no requiere mantenimiento al no tener desgaste de partes móviles, pudiendo tener una vida útil prolongada comparado con el tiempo en servicio de la aeronave.

## APÉNDICES

### Apéndice A

En la siguiente tabla se muestran las características de diseño del motor Trent 900 de Rolls Royce.

Característica	Valor
Diámetro del fan	116 in
Longitud	179 in
Flujo másico	2.6 – 2.7 lb/s
Peso básico del motor	14.155 lb
Relación de presión del Bypass (BPR)	8.4
Mach de vuelo	0.83
Relación de presión $\pi$	39
Empuje	70,000 – 72,000 lbf
Temperatura máxima ( $T_{max}$ )	1800 K
Altura de referencia (vuelo crucero)	10,000 m

Los valores típicos de eficiencias, calores específicos y relación de presión, considerados en el análisis termodinámico del motor turbofan se muestran en la siguiente tabla.

Parámetro	Valor
Relación de presión del fan ( $\Pi_{Fan}$ )	1.8
Eficiencia de la tobera ( $\eta_N$ )	97 %
Eficiencia del difusor ( $\eta_D$ )	99 %
Eficiencia isentrópica ( $\eta_{ise}$ )	87 %
Eficiencia de combustión ( $\eta_{comb}$ )	98 %
Variación de presión en la cámara de combustión ( $\Delta P_{com}$ )	2 %
Relación de calores específicos del aire ( $k$ )	1.4
Calor específico del aire $C_p$	1.005[kJ/kg * K]
Calor específico de los gases de escape ( $C_{pg}$ )	1.147[kJ/kg * K]
Relación de los calores específicos de los gases de escape ( $k_g$ )	1.33

### Apéndice B

Polinomios en función de la temperatura para determinar las propiedades termoeléctricas del telurio de plomo:

Coefficiente de Seebeck

$$S(Z) = -1.9 * 10^{-6} Z^5 - 0.12 * 10^{-6} Z^4 + 4.1 * 10^{-6} Z^3 - 3.4 * 10^{-6} Z^2 + 11 * 10^{-6} Z + 1.5 * 10^{-4} [V/K]$$

Resistividad eléctrica

$$\rho(Z) = 2.5 * 10^{-7} Z^2 + 2.7 * 10^{-6} Z + 1.1 * 10^{-5} [\Omega m]$$

Donde

$$Z = (T - 4.1 * 10^2)/76$$

Para el caso del  $Bi_2Te_3$  la conductividad térmica permanece prácticamente constante para el rango de temperatura 27°C a 277°C, alrededor de 0.85 W/mK.

A partir de los valores experimentales del Telurio de plomo ( $PbTe$ ) [15] se obtuvieron los siguientes polinomios de sus propiedades termoeléctricas para el rango de temperaturas de 27 °C a 527 °C:

Coefficiente e Seebeck

$$S(Z_s) = -8.2 * 10^{-6} Z_s^4 - 7.3 * 10^{-6} Z_s^3 - 7.9 Z_s^2 + 54 * 10^{-6} Z_s + 2.8 * 10^{-4} [V/K]$$

Donde

$$Z_s = (T - 5.3 * 10^2)/150$$

Resistividad eléctrica

$$\rho(Z_r) = 6.4 * 10^{-5} Z_r + 5.5 * 10^{-5} [\Omega m]$$

Donde

$$Z_r = (T - 5.5 * 10^2)/350$$

Conductividad térmica

$$k(Z_k) = 0.23 Z_k^2 - 0.28 Z_k + 1.2 [W/mK]$$

Donde

$$Z_k = (T - 5.5 * 10^2)/170$$

El semiconductor germanio silicio ( $SiGe$ ) cuenta con las siguientes propiedades termoeléctricas [14] para el rango de temperatura de 27° C a 727°C:

Coefficiente e Seebeck

$$S(Z_s) = -4.5 * 10^{-6} Z_s^3 - 9.6 * 10^{-6} Z_s^2 + 6 * 10^{-5} Z_s + 0.0002 [V/K]$$

Donde

$$Z_s = (T - 6.5 * 10^2)/240$$

Resistividad eléctrica

$$\rho(Z_r) = 1/(8.7 * 10^3 Z_r^2 - 2.5 * 10^4 Z_r + 6.4 * 10^4) [\Omega m]$$

Donde

$$Z_r = (T - 6.5 * 10^2)/240$$

La conductividad térmica del  $SiGe$  es prácticamente constante en el rango de temperaturas mencionado, 4.5 W/mK.

## REFERENCIAS

- [1]. González De La Vara A., *Análisis por Elementos finitos de los Generadores Termoeléctricos y sus Aplicaciones Aeroespaciales*, (2017). <http://hdl.handle.net/10251/88568>.
- [2]. Carlos N, Gabriel G. Guillermo B, *Diseño metodológico de la evaluación de proyectos energéticos bajo incertidumbre en precios: caso de cogeneración de energía en una empresa en Cali*.





- Estudios Gerenciales 29:58-71 (2013).  
10.1016/S0123-5923(13)70020-2.
- [3]. Patterson, E., Sobral, M., *Efecto Peltier*, (2007).  
Universidad de Buenos Aires, Departamento de Física.
- [4]. Santiago T, Andrés S, *La Energía Del Desequilibrio*, (2006). pag.62-68.
- [5]. Goupil, C., Ouerdane, H., Zabrocki, K., Seifert, W., Hinsche, N. F., Muller, E., *Thermodynamics and Thermoelectricity. Continuum Theory and Modeling of Thermoelectric Elements*, (2016). pag 1-4.
- [6]. A. G. Rivas, *Motores de turbina de gas*, (2003).
- [7]. Pinwen, Yoshio Imai, Yukihiro Isoda, Yoshikazi Shinohara, Xiaopeng Jia and Guangtian Zou, *Enhanced thermoelectric properties of PbTe alloyed with Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>*, (2005) J. Phys. Condens. Matter 17,
- [8]. Fang Wu, Hongzhang Song, Jianfeng Jia, Xing Hu, *effects of Ce, Y, and Sm doping on the thermoelectric properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> alloy*, (2013). Progress in Natural Science: Materials International.
- [9]. Pablo Alejandro Arizpe Carreón, *Motores de Reacción*, (2018). Ciudad de México, México.
- [10]. O.H. Ando Junior, A.L.O. Maran, N.C. Henao, A review of the development and applications of thermoelectric microgenerators for energy harvesting, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 91, (2018), Pages 376-393, ISSN 1364-0321.
- [11]. P. Fernández-Yáñez, V. Romero, O. Armas, G. Cerretti, Thermal management of thermoelectric generators for waste energy recovery, Applied Thermal Engineering, Volume 196, (2021), 117291, ISSN 1359-4311.







## Design and simulation of a maximum power point tracker for PV array using perturb and observe technique

ÁVILA-ISAIS GRECIA FERNANDA<sup>1</sup>, RODRÍGUEZ-MEJÍA JEOVANY RAFAEL<sup>2</sup>,  
LOPEZ-MARTÍNEZ ALFONSO<sup>1</sup>, LÓPEZ-MONTEAGUDO ENELDO<sup>1</sup>, OLVERA-  
OLVERA CARLOS<sup>1</sup>, ESQUIVEL-ORTIZ DIANA<sup>1</sup> AND ARAIZA-ESQUIVEL  
MARIA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma de Zacatecas, Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica, Zacatecas, 98000, México

<sup>2</sup>Tecnológico Nacional de México, Campus Ciudad Ju, Departamento de Metal-Mecánica, Ciudad Juárez, 32500, México

Corresponding author: (e-mail: [Jrodriguez@itej.edu.mx](mailto:Jrodriguez@itej.edu.mx))

**ABSTRACT.** The electrical power generation of a photovoltaic panel depends on factors such as the level of incident radiation and the ambient temperature. Another condition that affects system performance is the decoupling of the load at the Maximum Power Point. A Maximum Power Point Tracker (MPPT) is connected to the output of the system in order to inject the highest power level to the load under different operating conditions. In this paper, a photovoltaic array connected to an MPPT system is designed and simulated with MATLAB Simulink, based on the mathematical model derived from the simple equivalent circuit (four parameters). The duty cycle controlling the Buck-Boost converter is obtained with the Perturb and Observe (P & O) algorithm.

**INDEX TERMS, KEY WORDS** MPPT, MATLAB, P&O, Solar Array

### I. INTRODUCTION

Nomenclature			
$I_{sc}$	Short-circuit current (A)	$V_i$	Input voltage (V)
$V_{oc}$	Open-circuit voltage (V)	$V_o$	Output voltage (V)
$I_m$	Current at maximum power point (A)	$q$	Electron charge (C)
$V_m$	Voltage at maximum power point (V)	$k$	Boltzmann constant (J/K)
MPPT	Maximum power point tracker	$T$	Temperature (°C)
P&O	Perturb and observe technique	$G$	Irradiation level (W/m <sup>2</sup> )
$R_s$	Series resistance (Ω)	$I_{pv}$	Light generated current (A)
$R_p$	Parallel resistance (Ω)	$E_g$	Band gap (eV)
$I_0$	Reverse saturation current (A)	$S$	Intensity of solar radiation on a cell (1-sun= 1 kW/m <sup>2</sup> )
$A$	Diode ideality factor	NOCT	Nominal operating cell temperature (°C)
$I_d$	Diode current (A)	$T_{cell}$	Cell temperature (°C)
$D$	Duty cycle	$T_{amb}$	Ambient temperature (°C)
$L$	Inductor (H)		
$C$	Capacitor (F)		
$N_s$	Number of series cells		





Modern man lives in a world full of technology, he can communicate with people located thousands of kilometers away from his location, manufactures huge quantities of cars in series, uses intelligent assistants to organize his agenda and has even managed to send space vehicles to Mars, however, none of this would have been possible without electricity, which is why it has become a primary need, and its possession can determine the quality of life of a person to a great extent; electricity can solve problems of a social nature (health, education, economic development, etc.), as well as the security of nations (abandonment of the rural environment, immigration, epidemics, etc.) [1]. Despite its importance, electricity is not yet a human right, since not everyone has access to it. It is estimated that around 20% of the world's population does not have access to electricity [1]. The great importance of obtaining this resource has led man to try to obtain it at any cost, even to the point of altering the delicate environmental balance that is so vital for its survival. Traditional electricity generation processes are based especially on the combustion of hydrocarbons or nuclear reactions; however, they both produce irreversible damage to the planet.

One of the most important technologies in recent years has been solar cells, which convert solar radiation into electrical energy. However, their efficiency is still low and their manufacturing price is expensive, so each watt produced is still high compared to one obtained through traditional energies. One of the main problems of the solar panel is the decoupling of the maximum power point when connected directly to a load, this has led to the design and implementation of MPPT systems that provide a solution to this problem.

There is a great variety of MPPT techniques, such as: Perturb and Observe (P&O), Incremental Conductance (InC), Fuzzy Logic (FL), Particle Swarm Optimization (PSO), Hill Climbing (HC), etc. Various MPPT algorithms have been implemented by the researchers in various papers. In literature, it was found that the performance of a solar panel can be increased by implementing a P&O technique [2-4]. On the other hand, the efficiency of the P&O algorithm was compared with other MPPT techniques in several papers. A study compared three MPPT techniques under the same environmental conditions: Fuzzy Logic (FL), Incremental Conductance (InC) and P&O. FL technique extract higher average power under all the conditions. While, P&O and InC techniques have almost identical performance. All techniques show ripple caused by oscillations around the MPP that reduce the value of average output power [5]. Some authors determined that the InC algorithm is more accurately than using a P&O technique, since this one reaches the MPP faster [6-7]. Three MPPT methods were compared: P&O, PSO (Particle Swarm Optimization) and

CS (Cuckoo Search). PSO and CS are found be better than P&O [8]. A recent study showed that the P&O technique is easy to implement and has a better time response process than the InC controller [9]. Other researches focuses on improving P&O algorithm problems, such as oscillations and MPP tracking lost [10-14]. Algorithms based on artificial intelligence have also been developed to converge on MPP, such as Artificial Neural Networks (ANN) and FL [15-19], these methods are a good option because of their precision. However, they will require constant training, as well as a complete database.

This document presents the design and simulation of a photovoltaic array connected to a maximum power point tracking system. The model will be able to generate the characteristic curves V-I and P-V, as well as to compare the power outputs of the array and the MPPT system. The system has been designed in order to study the effect of various environmental variations (radiation and temperature) on the capacity of the system to generate power, using the Simulink simulation environment from MATLAB.

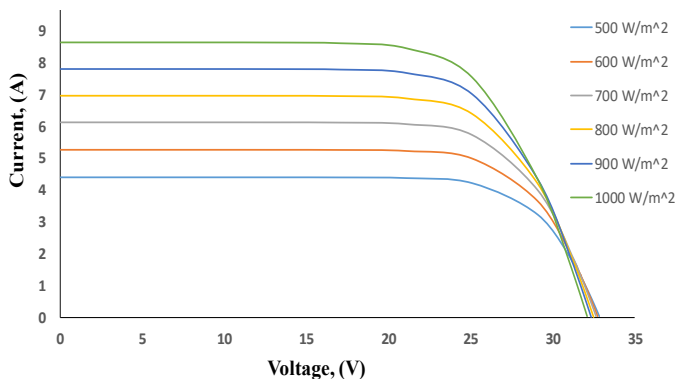
Section II describes the principle of operation and characteristics of the solar panel, as well as the equivalent mathematical model of the solar panel and the parameters necessary to solve the system of equations obtained from the model. Section III explains how an MPPT system operates and its subsystems: the MPPT algorithm and the power converter. Section IV details the system simulation methodology. In Section V, the results of the simulations are presented. And in the last Section the conclusions are established.

## II. Principle of operation and characteristics of the solar panel

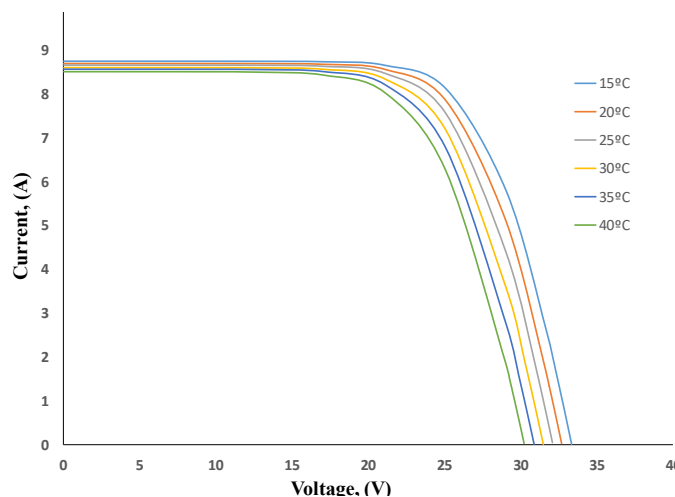
A photovoltaic panel consists of a set of solar cells connected in series. Each of these cells is constructed using a semiconductor material named for its ability to conduct or insulate electrical charges, due to the union of two crystalline materials doped with impurities. The N-type material has a higher concentration of negative charges (electrons) and the P-type material has a higher concentration of positive charges (holes). At the junction of the two materials a depletion region will be created, in which there will be no free charge carriers. However, if radiation is incident on the semiconductor material, electron-hole pairs will be generated, which will allow a significant potential difference to be established between the cell terminals, where, when a charge is connected, there will be a flow of electric current [20, 21]. Commercial cells are usually made of silicon (Si), but they are also available in germanium (Ge).



Two factors that determine the efficiency of a photovoltaic panel: radiation and temperature. Radiation favors the generation of electron-hole pairs, i.e., as the radiation level increases, so does the current generated by the panel. On the other hand, high temperatures benefit the recombination of charge carriers, therefore, the voltage level produced decreases. Through of the current-voltage relationship, a curve representing the behavior of the photovoltaic panel can be plotted, called characteristic curves [2], in which the effect of different environmental conditions on the performance of the cells is clearly observed. Figs. 1 and 2 show how changes in radiation and temperature produce a decrease or increase in voltage (V) and current (I), respectively.



**FIGURE 1.** Effect of radiation ( $\text{W/m}^2$ ) on the current level (A) produced by the ODA-250-30-P photovoltaic panel

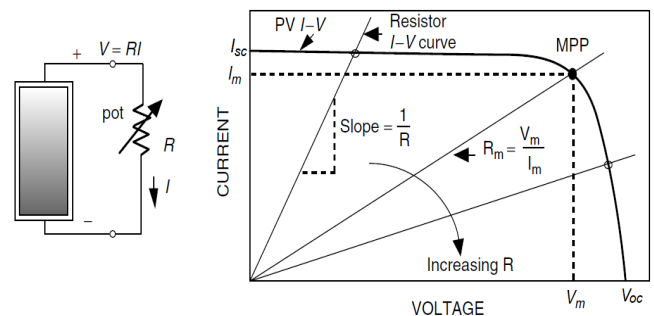


**FIGURE 2.** Effect of temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ) on the voltage level (V) produced by the ODA-250-30-P photovoltaic panel

As in the V-I characteristic curves, a voltage-power relationship can also be established by means of the P-V curves, where the power is given by:

$$P = V * I \quad (1)$$

Both the I-V and P-V curves have a Maximum Power Point (MPP), this is where the panel operates at its maximum power level; this does not necessarily imply that the system works at maximum voltage and current capacity, as can be seen in Fig. 3 when the I-V curve intersects the abscissa axis, that is when the voltage reaches its generated limit, the current is equal to zero, hence it is known as open-circuit voltage ( $V_{oc}$ ). When the I-V curve intersects the ordinate axis, the current reaches the generated limit and the voltage is equal to zero, hence it is called short-circuit current ( $I_{sc}$ ). Therefore, the maximum power point is actually the optimum point between current and voltage ( $I_m$  and  $V_m$ ).



**FIGURE 3.** I-V characteristic curve of a photovoltaic panel feeding a resistive load, the maximum power point (MPP) varies with the resistive value of the load [20]

### III. MATHEMATICAL MODEL OF THE PHOTOVOLTAIC PANEL

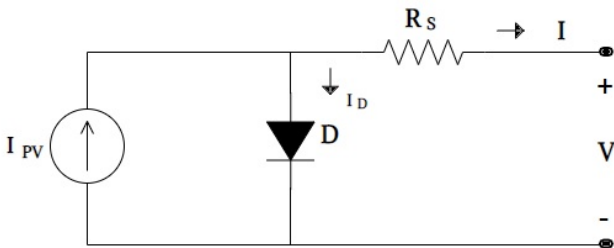
When studying the performance of a photovoltaic panel, it is important to obtain its characteristic curves, since they provide a great deal of information such as: operating limits, maximum power, and environmental effects on its performance. Although manufacturers provide these curves in the panel datasheet, they generally only include the results of testing the panel under standard conditions (STC:  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $1000 \text{ W/m}^2$ , AM 1.5). However, it is possible to characterize a photovoltaic panel by representing it in an electrical circuit from which mathematical expressions are obtained, and then deriving a model, which will be more accurate depending on the number of variables considered.

In the approach to the mathematical model of the photovoltaic panel, the diode has been adopted as a representation of a solar cell, in which the manufacturing

material must always be taken into account, since the energy required for an electron to jump to the conduction band varies depending on the element used (Si = 1.12 eV, Ge = 0.67eV) [21]. To represent the radiation incident on the material, a current source is used, connected in parallel to the diode; this model is called the simple model. However, different variants that can be applied to this model to make it more accurate, and therefore more complex; there is the simple equivalent model of a diode, the extended equivalent model of a diode, the extended model of two diodes, to mention a few. The difference between these models lies mainly in the incorporation of elements such as the shunt resistor ( $R_s$ ), the parallel resistor ( $R_p$ ), or the use of a second diode. The series resistor is used to consider the losses associated with the junction of the semiconductor material, the parallel resistor considers the losses caused by the leakage resistance, while the use of a second diode is for the model to be more accurate at low current values [20, 22].

For this research we worked with a four parameters model ( $R_s$ ,  $I_{pv}$ ,  $I_o$ , and  $A$ ), the circuit is shown in Fig. 4. Applying Kirchhoff's current law, Eq. 2 [20] is obtained.

$$I = I_{PV} - I_o \left[ \exp\left(\frac{qV}{AkT}\right) - 1 \right] \quad (2)$$



**FIGURE 4. Simple equivalent circuit with series resistance**

A system with four variables must therefore have four equations to arrive at a solution. Walker and Gow [23, 24] propose Eqs. (3) – (9), which solve this system. The expressions to obtain  $A$  and  $I_o$ , are deduced by experimentation, where the ratio of change in the semiconductor due to temperature and radiation is related, while  $R_s$  is obtained from the I-V curve in relation to the effect produced in the slope inclination due to the series resistance.

$$I_{PV} = I_{FV(T_1)}(1 + a(T - T_1)) \quad (3)$$

$$I_{PV(T_1)} = \frac{G \cdot I_{sc(T_{1,nom})}}{G_{nom}} \quad (4)$$

$$a = \frac{I_{sc(T_2)} - I_{sc(T_1)}}{T_2 - T_1} \quad (5)$$



$$I_o = I_{o(T_1)} * \left(\frac{T}{T_1}\right)^{\frac{3}{A}} * e \left[ \left( \frac{-qE_g}{Ak} \right) * \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \right] \quad (6)$$

$$I_{o(T_1)} = \frac{I_{sc(T_1)}}{e^{\left( \frac{qV_{oc(T_1)}}{AkT_1} - 1 \right)}} \quad (7)$$

$$R_s = -\frac{dV}{dI_{voc}} - \frac{1}{X_v} \quad (8)$$

$$x_v = I_{o(T_1)} * \frac{q}{AkT_1} * e^{\left( \frac{qV_{oc(T_1)}}{AkT_1} - 1 \right)} \quad (9)$$

## A. Newton-Raphson Method

An expression composed of several questions, such as Eq. (2), can be solved using different types of methodologies, one of which is Newton-Raphson's method based on the second-order Taylor series [25]. In which:

$$f(x) = 0 \quad (10)$$

$$f(x) = f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) + \frac{1}{2}f''(x_0)(x - x_0)^2 + \dots = 0 \quad (11)$$

where  $x_0$  is the approximate solution.

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (12)$$

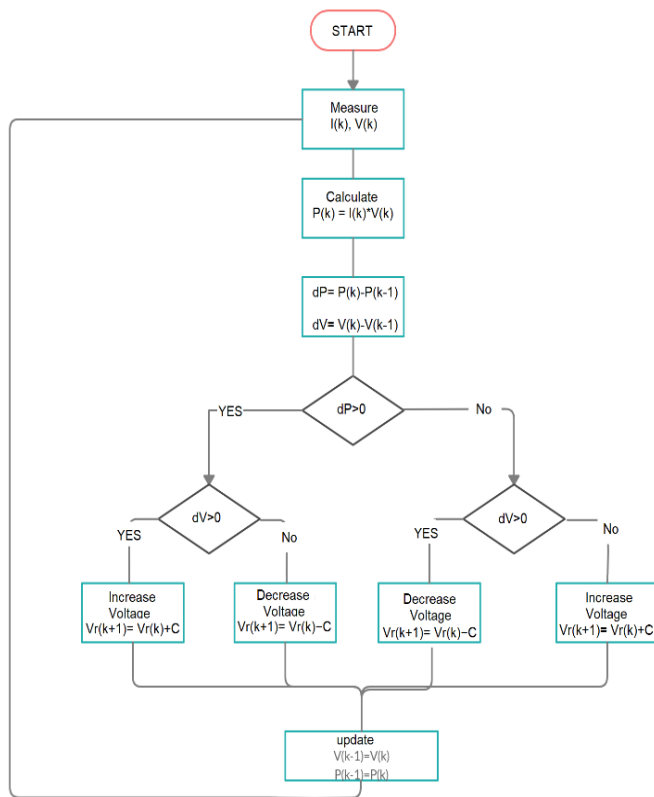
## IV. Maximum Power Point Tracker (MPPT)

When connecting a photovoltaic panel directly to a resistive load, it behaves as a straight line when plotted in the V-I plane, in which the angle of inclination is given by the resistance value. When superimposing this line on the characteristic curve of the panel, it will intersect the curve at one point [2, 11], this is the operating power point. However, the operating power point may not be coupled with the Maximum Power Point (MPP) of the panel, as shown in Fig. 3. For this reason, it is common to incorporate Maximum Power Point Tracking systems (MPPT) at the output of the photovoltaic system, in order to keep the system operating at the maximum power point, so that under the existing environmental conditions the system always feeds the load with the highest power level within its capabilities.

There are several methodologies for converging on the point of maximum power, including: ANN, FL, neuro-fuzzy inference systems (ANFIS), HC, and the most widely used P & O [17, 18].

## A. Perturb and Observe algorithm

This method stands out for the simplicity of its structure, its low cost, its relatively fast response of computational processing, its reduced use of parameters, and its effectiveness [6]. Its operation is based on the modification of the useful cycle of a power converter, since this can change periodically (increasing or decreasing), depending on the conditions to which the panel is subjected (radiation, temperature, shading, wind level, etc.), to achieve this the algorithm introduces a small voltage disturbance in the system if the power increases due to this disturbance then it must continue in this direction to reach the MPP. But if the output power decreases it will indicate that the disturbance has a direction opposite to the MPP [14]. As shown in the flowchart of Fig. 5.

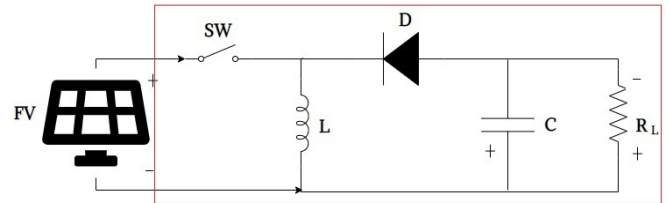


**FIGURE 5. Perturb and Observe Algorithm**

## B. Buck-Boost Converter

A power converter is responsible for raising or lowering the power level by changing the magnitude of the current and voltage at the input to the circuit; the Buck-Boost converter, as its name implies, can raise or lower the power level, however, the output voltage will have a reverse bias to that

of the input voltage [26]. The system operates in this way due to the duty cycle control. Fig. 6 shows the basic structure of the Buck-Boost converter.



**FIGURE 6. Buck-Boost converter**

Two states must be studied in order to understand the behavior of the converter:

- Switch closed: as soon as the switch (sw) is closed, all the current provided by the panel will flow through the inductor (L), since the diode is reverse biased. In this portion of the cycle, a magnetic field will be generated in the inductor.

The voltage across the inductor ( $V_L$ ) is given by

$$V_L = V_i = L \left( \frac{di_L}{dt} \right) \quad (13)$$

$$\Delta i_L(\text{closed}) = \frac{v_i DT}{L} \quad (14)$$

- Open switch: when the switch is open, the diode (D) will behave as a short circuit, allowing the current to flow. So, when the magnetic field in the coil collapses, the capacitor will charge and feed the load, however, the voltage at the output of the capacitor will have reverse polarity. The output voltage across the inductor is:

$$V_L = V_o \quad (15)$$

$$\Delta i_L(\text{open}) = \frac{v_o(1-D)T}{L} \quad (16)$$

Assuming that the circuit operates in a steady-state regime:

$$\Delta i_L(\text{close}) + \Delta i_L(\text{open}) \quad (17)$$

$$\frac{V_o}{V_i} = - \left[ \frac{D}{1-D} \right] \quad (18)$$

where  $D$  is the duty cycle.



## V. System simulation

The purpose of this research is to emulate the behavior of a real photovoltaic array, which consists of four ODA-250-30-P panels, to perform this task, a simulation software is used to subject the array to different working conditions, and thus obtain the V-I and P-V characteristic curves. Another objective is to study the impact on the power level when incorporating an MPPT system at the output of the array. The characteristics of the panel used are shown in Table 1. Matlab's Simulink was chosen as the simulation environment which is an effective tool for modeling arrays and solar panels. There are two approaches: the mathematical model-based and the electronic component-based [27]. Mathematical models have been the most developed in the last decades and allow considering input variables such as ambient temperature and solar radiation level. In this paper, we work with the simple mathematical model, previously presented in Eq. (2).

**TABLE I. Photovoltaic Panel Characteristics**

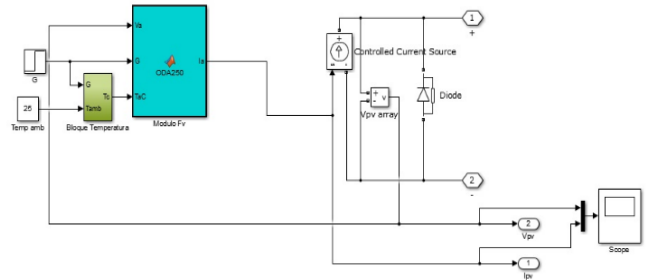
Model	ODA 250-30-P
Open Circuit Voltage ( $V_{oc}$ )	36.99 V
Short Circuit Current ( $I_{sc}$ )	8.62 A
Nominal Operating Cell Temperature ( $NOCT$ )	$47 \pm 2$ °C
$N_s$	60

### A. Solar Array Simulation

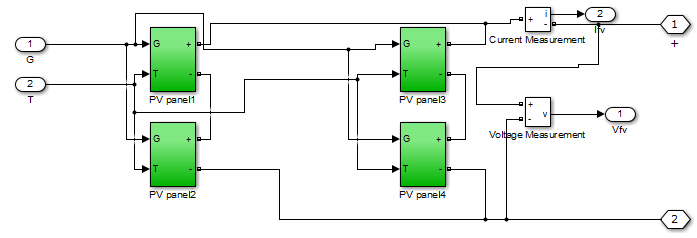
With the MATLAB Function block, we solve the system of Eqs. (3) – (9) using Newton-Raphson's method. The behavior of this block is similar to that of a black box, allowing the interaction of inputs from Simulink and generating an output from the internal process that has been coded in MATLAB language. The ambient temperature, the incident radiation level, and the voltage are the input variables. It is considered that the ambient temperature and the cell temperature are different, therefore, a subsystem is created to calculate this relationship, using Eq. 19 [20]. Fig. 7 shows the final system. Figs. 1 and 2 show the characteristic curves of the system under different radiation and temperature conditions.

$$T_{cell} = T_{amb} + \left[ \frac{NOCT - 20}{0.8} \right] * S \quad (19)$$

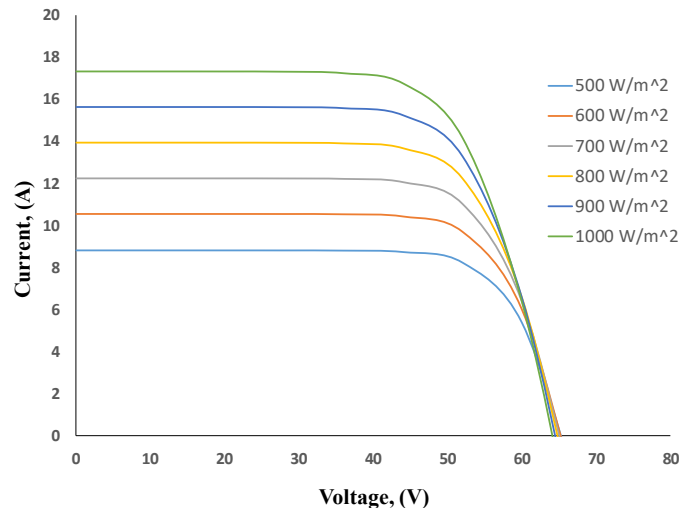
Subsequently, the series-parallel connected photovoltaic array is modeled, as shown in Fig 8. The characteristic curves are shown in Figs. 9 and 10.



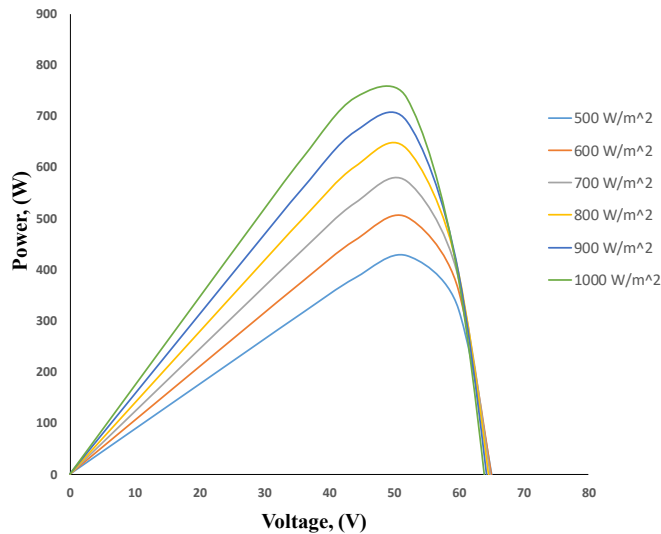
**FIGURE 7. Solar Panel ODA-250-30-P**



**FIGURE 8. Solar Array connected in series-parallel**



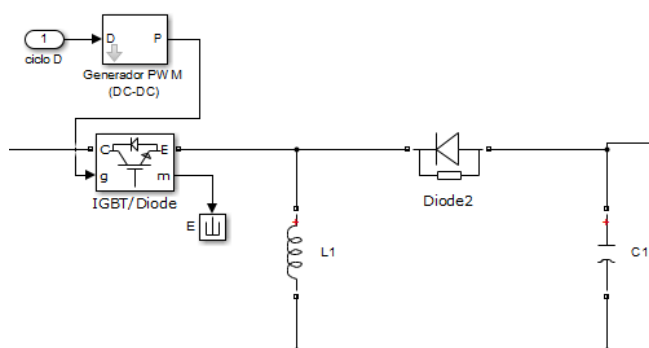
**FIGURE 9. Solar array characteristics curves I-V**



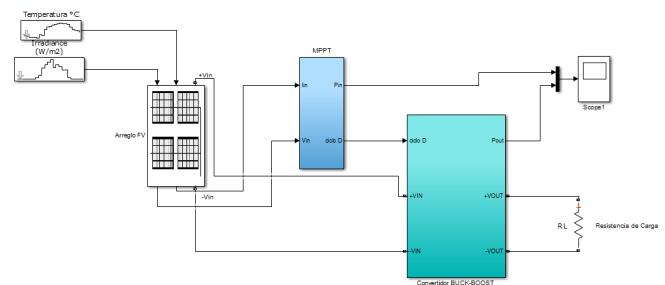
**FIGURE 10.** Solar array characteristics curves P-V

## B. MPPT System Simulation

In Simulink using MATLAB Function, an MPPT block is created, its input variables are the output voltage and current of the array. While its output variable is the duty cycle pulse width value, which has been calculated by P & O algorithm, this value is responsible for turning the switch (IGBT) on or off during the obtained time interval, based on this, the converter will raise or lower the voltage at the output of the circuit. The Buck-Boost converter is designed with Branch components from Simulink library. In addition, a PWM generator is designed, which transforms the numerical magnitude obtained by the P&O algorithm into a square signal that controls the on and off time of the IGBT. The Buck-Boost circuit is shown in Fig. 11. The final system is shown in Fig. 12.



**FIGURE 11.** Simulated Buck-Boost Converter

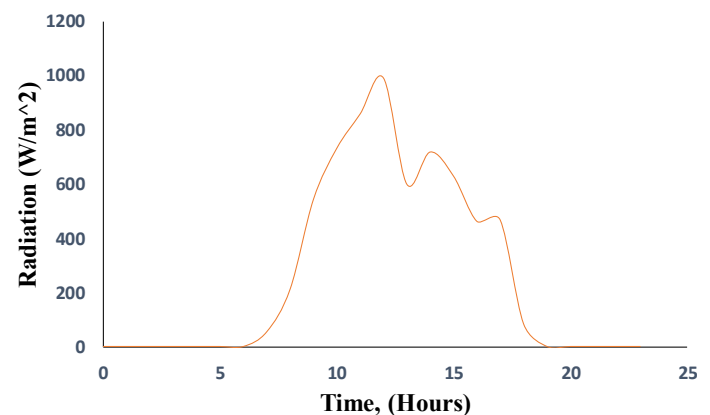


**FIGURE 12.** Photovoltaic array connected to MPPT system

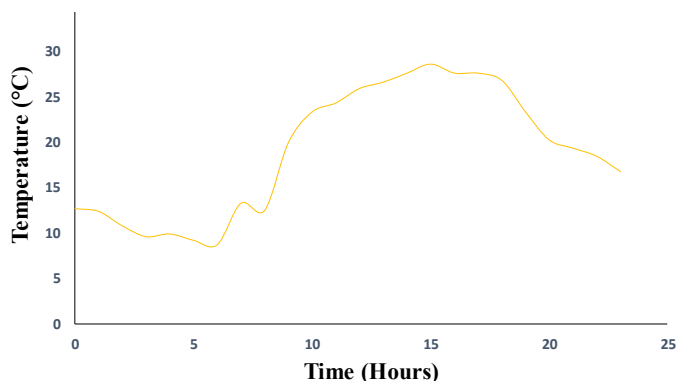
## VI. Results

The system was tested with radiation and temperature vectors from different days of the year using the information provided by the INIFAP U.A. Agronomy weather station in Zacatecas. On March 31, 2020, the radiation and temperature conditions shown in Figs. 13 and 14 were present. The variation of the voltage and current levels generated throughout the day can be seen in the V-I and P-V characteristic curves in Figs. 15 and 16.

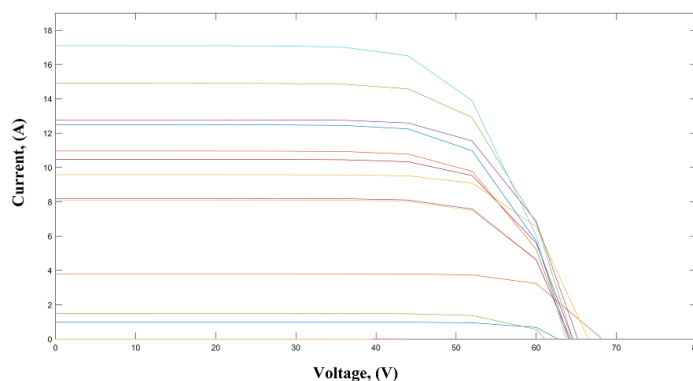
The MPPT system operates with the following parameters,  $D_{min} = 0.15$ ,  $D_{max} = 0.85$ , with a load of  $20 \Omega$ . Fig. 17 shows the variation of the system power due to changing weather conditions; the abscissa axis represents time, where each millisecond is equivalent to one hour. The blue curve is the power entering the MPPT system and the orange curve is the power leaving it. It can be seen that the power, at the peak hour of radiation, oscillates between 800W. The orange trace presents a higher degree of oscillation due to the behavior of the Perturb-and-Observe algorithm.



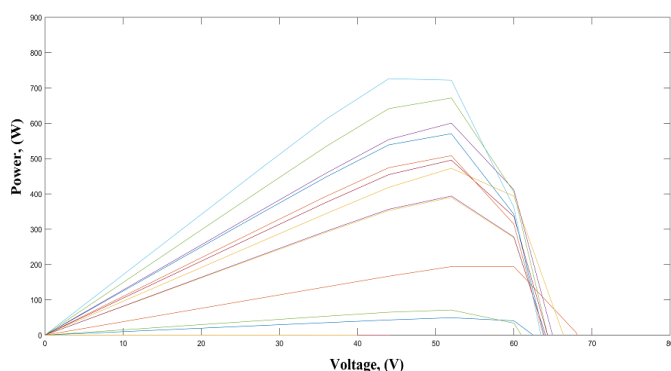
**FIGURE 13.** Radiation level curve (31/03/20) in Zacatecas



**FIGURE 14.** Temperature level curve (31/03/20) in Zacatecas



**FIGURE 16.** Solar Array Characteristics Curves V-I (31/03/20)

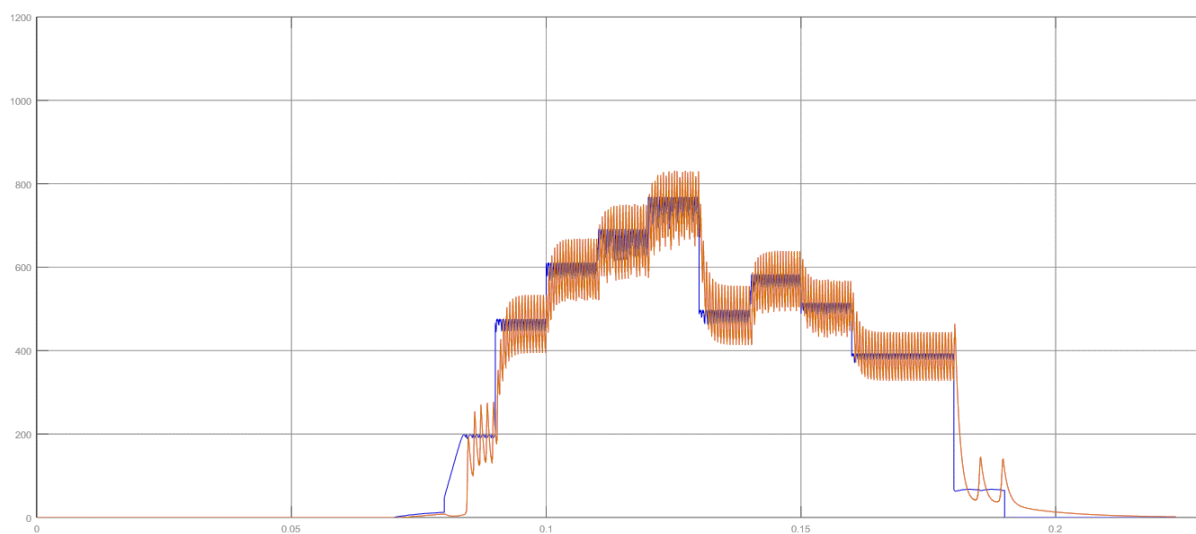


**FIGURE 15.** Solar Array Characteristics Curves P-V (31/03/20)

## VII. CONCLUSION

In the present work, an MPPT system was implemented to a PV array using MATLAB's Simulink simulation tool, which is a flexible and robust software that allowed to design and emulate the behavior successfully. In this study, the main objective was to compare the changes in the power level of a PV array when incorporating an MPPT system. The results showed that the system operating at its maximum power point has better performance using the same energy resource, i.e., the same temperature and radiation level.

However, it should be noted that the comparison between the simulation and a real model may have slight discrepancies, associated with multiple phenomena that have not been taken into account for this study, such as the level of shading, the quality of the connectors, humidity level or wind speed, to mention some of them.



**FIGURE 17.** Power at array output (blue). Power at load (orange).





On the other hand, the P&O technique produces a high degree of oscillations that reduce the power level at the output. There are other methodologies that solve this problem, improving a modified P&O algorithm, or using a completely different technique with a more intuitive algorithm in the convergence at the MPP, such as artificial intelligence or PSO techniques. Nonetheless, the implementation of algorithms of this type will require a computational process more complex.

## REFERENCES

- [1]. Khanam JJ and Foo SY, *Modeling of a photovoltaic array in MATLAB Simulink and maximum power point tracking using neuronal network*, Electrical & Electronic Technology Open Access Journal, 2: 40-46 (2018). DOI: 10.4172/2332-0796.1000263.
- [2]. Bandri S, Zulkarnaini, Syofian A and Effendi A, *The application of perturb and observe algorithm to optimized of solar cell output*, Journal of Physics: Conference Series, pp. 1-12, 2019. DOI: 10.1088/1742-6596/1185/1/012012
- [3]. Sahu TP, Dixit TV and Kumar R, *Simulation and analysis of perturb and observe MPPT algorithm for PV array using ĆUK converter*, Research India Publications, 4: 213-224 (2014). DOI: 10.1109/SCEECS.2014.6804468
- [4]. Ruiz LJ, Beristain JA, Sosa IM and Hernandez JH, *Estudio del algoritmo de seguimiento de punto de máxima potencia perturbar y observar*, Revista de ingeniería eléctrica, electrónica y computación, 8: 17-23 (2010).
- [5]. Selman NH and Mahmood JR, *Comparison between perturb & observe, incremental conductance and fuzzy logic MPPT techniques at different weather conditions*, International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology, 5: 12556-12569 (2016). DOI: 10.15680/ijirset.2016.0507069.
- [6]. Mohamed SA and Sattar M, *A comparative study of P&O and INC maximum power point tracking techniques for grid-connected PV systems*, SN Applied Sciences, 1: 1-13 (2019). DOI: 10.1007/s42452-018-0134-4.
- [7]. Rupesh M and Shivalingappa V, *Comparative analysis of P & O and incremental conductance methods for standalone PV system*, International Journal of Engineering and Technology, 8: 518-523 (2015). DOI: 10.14419/ijet.v7i3.29.19303.
- [8]. Elbarbary Z and Alranini M, *Review of maximum power point tracking algorithms of PV system*, Frontiers in Engineering and Built Environment, 1: 68-80 (2021). DOI: 10.1108/febe-03-2021-0019.
- [9]. Alik R, Jusoh A and Sutikno T, *A review on perturb and observe maximum power point tracking in photovoltaic system*, Telecommunication Computing Electronics and Control, 13: 745-750 (2015). DOI: 10.12928/telkonika.v13i3.
- [10]. Ahmed J and Salam Z, *An improved perturb and observe (P&O) maximum power point tracking (MPPT) algorithm for higher efficiency*, Applied Energy, 150: 97-108 (2015). DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.04.006.
- [11]. Huynh DC and Dunningan MW, *Development and comparison of an improved incremental conductance algorithm for tracking the MPP of a solar PV panel*, Transactions on Sustainable Energy, 7: 864-869 (2016). DOI: 10.1109/TSTE.2016.2556678
- [12]. Yang Y and Wen H, *Adaptive perturb and observe maximum power point tracking with current predictive and decoupled power control for grid-connected photovoltaic inverters*, Journal of Modern Power Systems and Clean Energy, 7: 422-432 (2019). DOI: 10.1007/s40565-018-0437-x.
- [13]. Kamran M, Mudassar M, Fazal MR, Asghar MU, Bilal M and Asghar R, *Implementation of improved perturb & observe MPPT technique with confined search space for standalone photovoltaic system*, Journal of King Saud University - Engineering Sciences, 32: 1-10 (2018). DOI: 10.1016/j.jksues.2018.04.006
- [14]. Elobaid LM, Abdelsalam AK and Zakzouk EE, *Artificial neural network based maximum power point tracking technique for PV systems*, in Conference Proceedings - Industrial Electronics Conference, pp 937-942, 2012. DOI: 10.1109/IECON.2012.6389165.
- [15]. Kharb RK, Shimi SL, Chatterji S and Ansari Md, *Modeling of solar PV module and maximum power point tracking using ANFIS*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 33:602-612 (2014). DOI: 10.1016/j.rser.2014.02.014.
- [16]. Seyedmahmoudian M, Horan B, Kok Soon T, Rahmani R, Muang Than Oo A, Mekhilef S and Stojceveski A, *State of the art artificial intelligence-based MPPT techniques for mitigating partial shading effects on PV systems – A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 64: 435-455 (2016). DOI: 10.1016/j.rser.2016.06.053.
- [17]. Sedaghati F, Nahavandi A, Badamchizadeh MA, Ghaemi S and Abedinpour M, *PV maximum power-point tracking by using artificial neural network*, Mathematical Problems in Engineering, 2012: 1-10 (2012). DOI: 10.1155/2012/506709.
- [18]. Zaki AM, Amer SI and Mostafa M, *Maximum power point tracking for PV system using advanced neural networks technique*, International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering, 2: 58-63 (2012).
- [19]. Pant S and Saini RP, *Comparative study of MPPT techniques for solar photovoltaic system*, in Conference Proceedings - International Conference on Electrical, Electronics and Computer Engineering, pp. 1-6, 2019. DOI: 10.1109/UPCON47278.2019.8980004.
- [20]. Masters GM, *Renewable and efficient electrical power systems*. Wiley-Interscience, 1 Edition (2004). ISBN: 0-470-28060-7.
- [21]. Boylestad RL and Nashelsky L, *Electronica: Teoría de Circuitos y Dispositivos Electrónicos*. Pearson, decima edición (2009). ISBN: 9786074422924.
- [22]. Bonkougou D, Koalaga Z and Njomo D, *Modelling and simulation of simulation of photovoltaic module considering single-diode equivalent circuit model in MATLAB*, International Journal of Emerging Technology

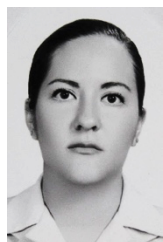




- and Advanced Engineering, 3: 493-502 (2013). DOI: 10.3390/electronics2030192.
- [23]. Walker G, *Evaluating MPPT converter topologies using a MATLAB PV model*, Journal of Electrical and Electronics Engineering, 21: 49-55 (2001).
- [24]. Gow JA and Manning CD, *Development of a photovoltaic array model for use in power-electronics simulation studies*, IEE Proceedings: Electric Power Applications, 146: 193-200 (1999). DOI: 10.1049/ip-epa:19990116.
- [25]. Reis LR, Camacho JR and Novacki DF, *The newton raphson method in the extraction of parameters of PV modules*, Renewable Energy and Power Quality Journal, 1: 623-639 (2017). DOI: 10.24084/repqj15.416.
- [26]. Torres D, Estevez J, Tellez J, Ramirez R and Perez J, *Analisis y diseño de un convertidor Buck-Boost*, La mecatronica de Mexico, 8: 65-80 (2019).
- [27]. Jiang Y Qahouq JAA and Orabi M, *Matlab/Pspice hybrid simulation modeling of solar PV cell/module*, in *Conference Proceedings - IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition - APEC*, pp. 1244-1250, 2011. DOI: 10.1109/APEC.2011.5744752.



**López Martínez Alfonso.** Graduated from the degree in Electronic Engineering from the Autonomous University of San Luis Potosí (1995). Subsequently, he received his master's degree in Electrical Engineering from the Autonomous University of San Luis Potosí in 1998. In 2013, he obtained his doctorate in Engineering Sciences from the Autonomous University of Zacatecas. He is currently Professor-Researcher at the Academic Unit of Electrical Engineering of the Autonomous University of Zacatecas. His research consists of renewable energies, optomechanics, stability in power systems and control of industrial actuators. Member of the SNI by 2020, and NPTC by 2020.



**Ávila Isais Grecia F.** She is currently working toward the M.S. degree in Renewable Energy and Environmental Sciences at Autonomous University of Zacatecas, in Zacatecas, Mexico. She received the B.S. degree from Autonomous University of Zacatecas, in 2018, in Communications and Electronics Engineering. Her research interests are renewables energies and power electronics.



**Rodríguez Mejía Jeovany Rafael.** Graduated from the Mechanical Engineering degree from the Azcapotzalco Metropolitan Autonomous University (2012). He graduated from the Master of Science in Engineering from the Autonomous University of Zacatecas (2015), and Candidate for a Doctor of Science in Engineering from the Tecnológico Nacional de México Campus Ciudad Juárez. Professor at the Tecnológico Nacional de México Campus Ciudad Juárez in the Metal Mechanics department, residing at Avenida Tecnológico No. 1340, C.P. 32500 Ciudad Juárez, Chihuahua, Mexico. His research interests are renewables energies and energy conversion, solar energy and simulation of dynamical systems.





## Modelado y simulación del proceso de degradación de atrazina por *Aspergillus niger*, en presencia del sustrato de *O. ficus indica*

GIOVANNY DE JESÚS GUTIÉRREZ GARCÍA, HÉCTOR HUGO LEÓN SANTISTEBAN, HÉCTOR PUEBLA NÚÑEZ Y MARGARITA MERCEDES GONZÁLEZ BRAMBILA\*

Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Energía, Av. San Pablo # 180. Col. Reynosa Tamaulipas, 03300, CDMX, México

\*Autor de Correspondencia: ([margarita.gonzalezbrambila@gmail.com](mailto:margarita.gonzalezbrambila@gmail.com))

Este trabajo fue financiado por la Universidad Autónoma Metropolitana y el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología bajo el convenio 1015150.

**RESUMEN** En este trabajo se abordaron modelos no estructurados de consumo de atrazina y producción de biomasa a partir de datos experimentales. Para la solución de los modelos se aplican métodos de integración, de linealización, como lo son Lineweaver, Eadie-Foster y Langmuir, para obtener las constantes cinéticas, que serán evaluadas como valores iniciales en la implementación de métodos numéricos con modelos más complejos. Se realizó una estimación de parámetros con los modelos no estructurados para ajustar los datos experimentales de la degradación de atrazina. El modelo que tiene una mayor aproximación es el modelo logístico, del cual dieron un mejor ajuste en las simulaciones en Matlab.

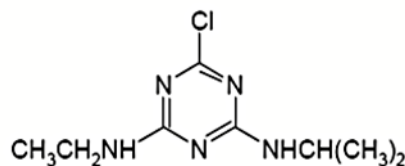
**PALABRAS CLAVE:** Atrazina, *Aspergillus niger*, modelos, biodegradación, suelo agrícola.

### 1. INTRODUCCIÓN

La atrazina es un herbicida de la familia de las triazinas (1,3,5 triazina). Su nombre químico es 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina ó 6-cloro-N-etil-N-isopropil-1,3,5-triazina-2,4diamina. Este es un herbicida sólido cristalino blanco e inodoro. La fórmula estructural de la atrazina se muestra en la Figura 1.

Actualmente, según la US EPA (United States Environmental Protection Agency), la atrazina se clasifica como medianamente tóxica para el ser humano y altamente

tóxica para el medio ambiente. Se sabe que el tiempo de vida media de este herbicida es de entre 5,824 y  $10 \times 10^5$  días <sup>[1]</sup>.



**FIGURA 1.** Estructura química de la atrazina

Es uno de los herbicidas mayormente utilizados en la industria agrícola en México, aunque en otros países como Estados Unidos, Canadá y en la Unión Europea está prohibida. Ésta 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 especímenes. La atrazina actúa inhibiendo la fotosíntesis en las diferentes plantas de hoja ancha. Durante la inhibición de la fotosíntesis, las plantas son incapaces de producir los nutrientes necesarios para sobrevivir <sup>[1, 2]</sup>.

Estudios revelan que la exposición de los seres humanos a la atrazina, genera efectos agudos, tales como irritación de ojos, piel, nariz y garganta. Efectos crónicos, como alteraciones en las funciones del corazón, hígado y riñón, así como problemas de reproducción y modificaciones en los niveles de hormonas que afectan la ovulación. Asimismo, se considera un posible cancerígeno. También 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 [3, 4].

En los últimos 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. A diferencia de los procesos químicos, la degradación de atrazina puede llevarse hasta mineralización por procesos biológicos, principalmente los catalizados por bacterias. La atrazina es utilizada preferentemente por los microorganismos como fuente de nitrógeno debido al estado totalmente oxidado de los carbonos del anillo s-triazina, las cadenas laterales N-alquilo pueden también utilizarse como fuente de carbono [1, 5].

Un hongo utilizado en la degradación de atrazina es *Aspergillus niger*. Éste es un hongo micelial perteneciente a la familia *Aspergillaceae*, formado por hifas hialinas tabicadas o serie de ramas tubulares. Este microorganismo se usa también para la biodegradación de desechos industriales.

En un estudio previo realizado recientemente en el Laboratorio de Análisis de Procesos de la UAM Azcapotzalco se logró adaptar una cepa de *A. niger* a crecer en presencia de atrazina en suelo agrícola [6]. En este trabajo se obtuvieron experimentalmente curvas de degradación de atrazina y crecimiento del hongo. Sin embargo, en la literatura no se cuenta con información necesaria acerca de este hongo en la degradación de este herbicida, además del estudio desarrollado por Herrera et al., [6].

El modelar la degradación de atrazina con microorganismos es de gran interés, ya que describe las relaciones cinéticas del proceso de degradación, las cuales son importantes en el diseño y escalamiento de procesos. Por lo cual, en el presente proyecto de investigación, el problema que se aborda es el modelado de la degradación de atrazina durante el crecimiento de *A. niger* en un suelo agrícola con presencia de *O. ficus indica* como co-sustrato. Para ello se probaron algunos modelos no estructurados de crecimiento celular, consumo de sustrato y de degradación de atrazina, con la finalidad de estimar los parámetros bio-cinéticos y estequiométricos. Estos parámetros permitirán simular el fenómeno biológico a distintas condiciones y entender mejor los fenómenos biológicos que ocurren durante la degradación de atrazina por *A. niger*, en presencia de *O. ficus indica* como co-sustrato.

## 2. MODELOS

### 2.1. Cinética de reacción general para sistemas biológicos

La cinética química describe el comportamiento de una reacción en el tiempo, ya sea que ésta se lleve a cabo en un medio homogéneo o heterogéneo. Se dice que es homogénea cuando la temperatura y todas las concentraciones del sistema son uniformes, y heterogénea cuando presentan gradientes de concentración o temperatura. A partir de esta descripción puede determinarse el tiempo necesario para que el sistema alcance el equilibrio y la manera en que los reactivos interactúan y se transforman en productos.

### 2.2. Modelos cinéticos

Entre los modelos de cinética de crecimiento de biomasa y degradación en estado sólido se encuentran el modelo de Monod, el modelo logístico, el modelo de Gompertz y el modelo de Gompertz modificado.

#### Modelo de Monod

La degradación de residuos mediante microorganismos se lleva a cabo a través de una serie compleja de reacciones químicas. Estas reacciones son catalizadas por catalizadores orgánicos (enzimas), presentes en los microorganismos o secretadas por los mismos. Se puede obtener una descripción global adecuada a través de ecuaciones relativamente sencillas. Entre ellas la más utilizada es la ecuación de Monod [7].

La velocidad de crecimiento para la población celular,  $X$ , está dada por la ecuación (1). Donde  $\frac{dX}{dt}$  es la velocidad de crecimiento de la población celular con respecto al tiempo,  $S$  es la concentración del sustrato limitante,  $\mu_{max}$  la velocidad máxima de crecimiento,  $K_s$  la constante de saturación de Monod y  $X$  es la concentración de biomasa.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\mu_{max} S}{K_s + S} X \quad (1)$$

#### Modelo de Monod con muerte celular

La única diferencia entre el modelo de Monod y el de Monod con muerte celular, es que el segundo modelo agrega en la ecuación el coeficiente de muerte celular,  $K_d$ , como una cinética de primer orden, en función de la concentración





celular. La velocidad de crecimiento para la población celular está dada por la ecuación (2).

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\mu_{max}S}{K_s + S} X - K_d X \quad (2)$$

## Modelo logístico

El modelo logístico es el modelo más utilizado para describir la cinética de fermentación en estado sólido. La ecuación logística es capaz de proporcionar una curva con las tres fases de crecimiento del microorganismo: latencia, exponencial y estacionaria. Esta ecuación fue propuesta de forma empírica, como modelo para el estudio del crecimiento de microorganismos, debido a que la forma de la función matemática era similar a la observada para el crecimiento de microorganismos en sistema de cultivo por lote, posteriormente fue deducida de forma mecánica [8].

En condiciones óptimas de crecimiento y sin efectos de inhibición por sustrato o producto, el modelo cinético de crecimiento está dado por la ecuación (3). Donde  $X_m$  es la concentración máxima de biomasa.

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{max} \left( 1 - \frac{X}{X_m} \right) X \quad (3)$$

## Modelo de Gompertz

En la cuantificación del crecimiento de organismos, algunos modelos consideran solo la relación entre el número de organismos y el tiempo, es decir, considera que no existe un sustrato que limite el crecimiento. Entre estos modelos se incluye el modelo de Gompertz [9].

La ecuación diferencial de Gompertz está dada por la ecuación (4), que incluye los mismos parámetros biológicos que el modelo logístico.

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{max} \ln \left( \frac{X_m}{X} \right) X, \quad (4)$$

## Modelo de Gompertz modificado

El modelo de Gompertz modificado también se utiliza para modelar el crecimiento microbiano, éste se expresa mediante la ecuación (5). Donde  $\lambda$  representa la fase lag o de adaptación de la cepa [10, 11].

$$\frac{dX}{dt} = X_m \exp \left\{ - \exp \left[ \frac{\mu_{max} e}{X_m} (\lambda - t) + 1 \right] \right\}, \quad (5)$$

La ecuación (6) permite determinar el consumo de sustrato sustituyendo las ecuaciones de crecimiento microbiano descritas, para cada modelo.

$$\frac{dS}{dt} = - \frac{1}{Y_{X/S}} \frac{dX}{dt}, \quad (6)$$

## 2.3. Simulación numérica de la cinética de degradación de atrazina

Los valores de los parámetros de crecimiento, de los modelos mencionados, se obtuvieron aplicando el algoritmo de "interior-point" de Matlab, basado en el método de optimización por mínimos cuadrados para modelos no lineales. Se probaron distintos escenarios para la estimación de los parámetros y se realizó la simulación de los datos experimentales reportados [12, 13].

## 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 3.1. Estimación de parámetros

En la tabla I se observa la estimación de parámetros bajo distintas condiciones para los modelos de Monod. En esta tabla se muestra también la comparación de los valores obtenidos en este estudio con los reportados en la literatura. Cabe mencionar que los parámetros reportados en la literatura se obtuvieron a partir de experimentos llevados a cabo en fase líquida, mientras que los reportados en este trabajo se obtuvieron a partir de experimentos en fase sólida [14].

**TABLA I. Comparación de parámetros estimados con el Modelo de Monod en este trabajo y en otros trabajos.**

Parámetros	Modelo de Monod	Modelo de Monod con muerte celular	Valores reportados en la literatura [14]
$\mu_{max}$ [mgbiom/día·mgAtz]	0.3	0.74	0.011
$Y_{X/S}$ [mg/mg]	0.16	0.47	0.53
$K_S$ [mg/kg]	40	11.3	7.0
$K_d$ [1/día]	-	0.45	0.005
Sumatoria de los cuadrados del error en cada punto	4.35	4.07	-

En la tabla II se reportan los parámetros estimados utilizando el modelo logístico, el modelo de Gompertz y el modelo de Gompertz modificado. Se realizaron dos estimaciones de parámetros. La primera estimación considerando que la





concentración máxima de biomasa  $X_m$  es constante, y la segunda considerando que la concentración máxima de biomasa  $X_m$  es una variable a estimar. En la tabla III se reporta los parámetros estimados para el modelo de Gompertz modificado.

**TABLA II. Comparación de parámetros estimados con los modelos logístico y de Gompertz, considerando la concentración de biomasa máxima como una constante y como una variable.**

Parámetros	Modelo logístico		Modelo de Gompertz	
	$X_m$ constante	$X_m$ variable	$X_m$ constante	$X_m$ variable
Valores estimados				
$\mu_{max}$	0.52	0.72	0.8	0.54
$[mg_{biom}/día \cdot mg_{Atz}]$				
$Y_{x/s}$ [mg/mg]	0.16	0.09	0.2	0.08
$X_m$ [mg <sub>biom</sub> /L]	-	35.95	-	35.93
Sumatoria de los cuadrados del error en cada punto	1.7	1.14	5.54	1.15

**TABLA III. Parámetros estimados con el modelo de Gompertz modificado**

Modelo de Gompertz modificado	
Parámetros	Valores estimados
$\mu_{max}$ [mg <sub>biom</sub> /día · mg <sub>Atz</sub> ]	2.6
$Y_{x/s}$ [mg/mg]	0.2
$\lambda$ [días]	1
Sumatoria de los cuadrados del error en cada punto	3.73

## 3.2. Cinética de degradación de atrazina

Los resultados experimentales de la cinética de degradación de atrazina se presentan en la Tabla IV, los cuales corresponden al crecimiento de la biomasa y la concentración de atrazina presentes en el sistema a lo largo del tiempo [6].

**TABLA IV. Resultados experimentales de la evolución de la concentración de biomasa y atrazina.**

Tiempo (días)	Concentración de biomasa (ppm)	Concentración de atrazina (ppm)
0	12.9	340.0
1	15.4	202.6
2	17.0	148.3
3	25.9	138.6
4	42.5	126.6
5	52.4	102.8
6	63.3	100.4

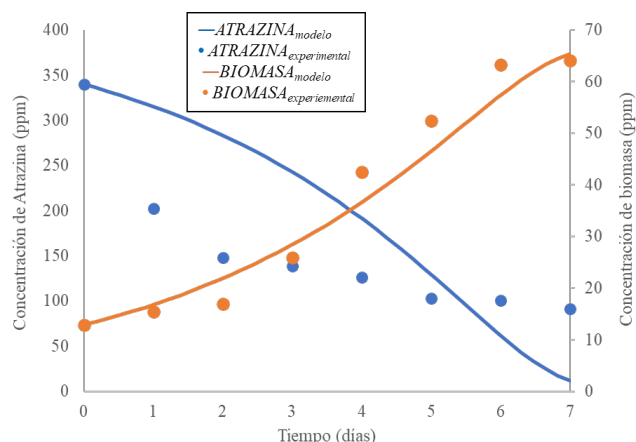
7

64.1

91.0

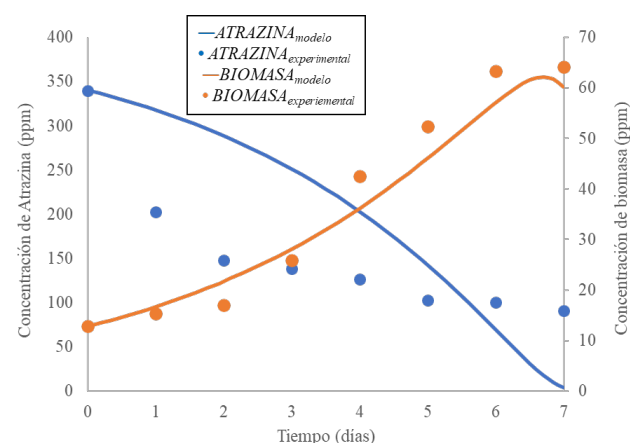
## 3.3. Simulación numérica

En la Figura 2, se muestran los resultados de la simulación de degradación de atrazina obtenida con el modelo de Monod. Se observa que el modelo con los parámetros estimados anteriormente logra un ajuste con los datos del crecimiento de biomasa, pero no puede predecir el consumo de atrazina.



**FIGURE 2 Simulación de la cinética de biodegradación de atrazina de acuerdo al modelo de Monod, comparada con los datos experimentales.**

En la Figura 3, se muestran los resultados de la cinética de crecimiento de *A. niger* y la degradación de atrazina obtenidos con el modelo de Monod incluyendo el término de muerte celular. Se observa que el modelo con los parámetros estimados logra un ajuste de los datos del crecimiento de biomasa, sin embargo, no puede predecir el consumo de atrazina.

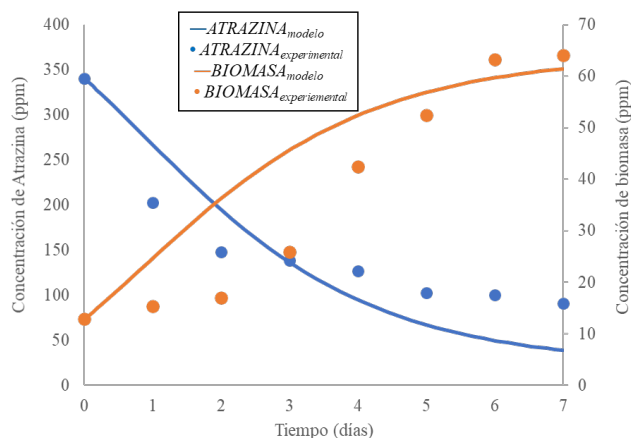


**FIGURE 3 Simulación de la cinética de biodegradación de atrazina de acuerdo al modelo de Monod incluyendo el término de muerte celular, comparada con los datos experimentales.**



atrazina con el modelo de Monod incluyendo la constante de muerte celular  $K_d$ , comparada con los datos experimentales.

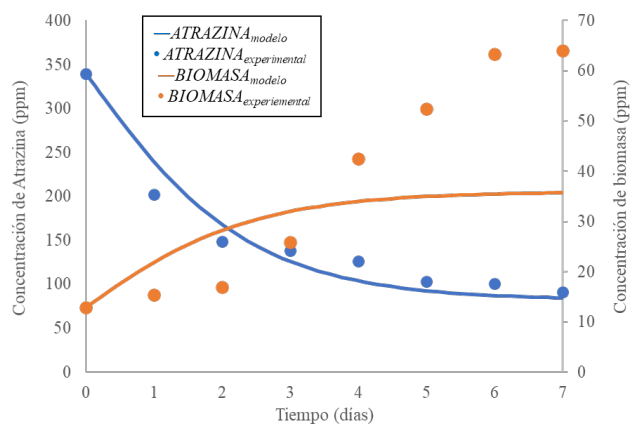
En la Figura 4, se muestran las cinéticas de crecimiento de biomas y de degradación de atrazina obtenidas con el modelo logístico. En esta figura se observa que el modelo con los parámetros estimados, logra ajustar los datos de crecimiento de biomas, pero no puede predecir el consumo de atrazina.



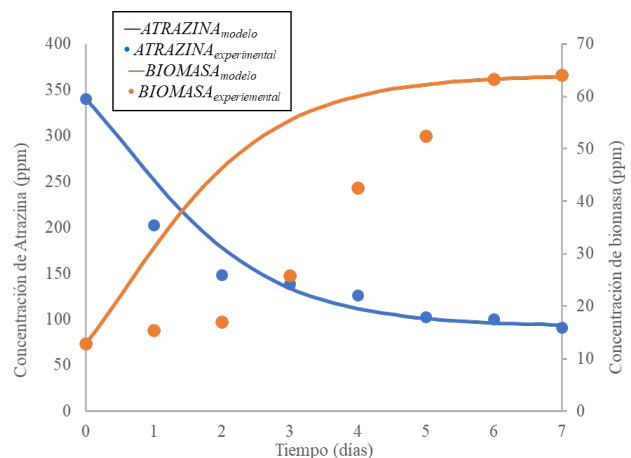
**FIGURE 4.** Comparación de los resultados de simulación de las cinéticas de crecimiento y biodegradación de atrazina, obtenidos con el modelo logístico, con los datos experimentales, considerando la concentración de biomas máxima  $X_m$  constante.

En la Figura 5, se muestra la cinética de degradación de atrazina obtenida con el modelo logístico incluyendo la estimación del parámetro de biomas máxima ( $X_m$ ). Se observa que el modelo con los parámetros estimados en la Tabla II, logra un ajuste más aproximado de los datos de crecimiento de biomas, al igual que del consumo de atrazina. Sin embargo, la concentración máxima de biomas ( $X_m$ ) experimental es de 64.1 mg/L y la estimación de este parámetro arrojó como resultado 35.95 mg/L, lo cual es casi la mitad. También se puede apreciar que el error incluyendo el parámetro  $X_m$  es menor que no incluyéndolo.

En la Figura 6, se muestran las cinéticas de crecimiento y degradación de atrazina obtenidas con el modelo de Gompertz, considerando que la concentración de biomas máxima es una constante conocida. Se observa que el modelo con los parámetros estimados en la Tabla II, logra un ajuste aproximado de los datos experimentales de consumo de atrazina, pero no del crecimiento de biomas.



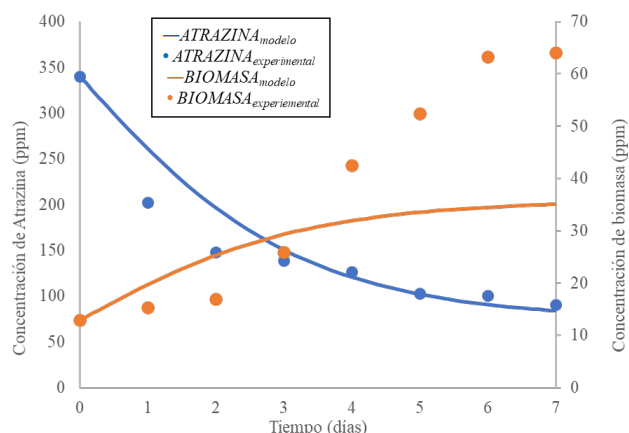
**FIGURE 5.** Simulación de las cinéticas de crecimiento y biodegradación de atrazina obtenidas con el modelo logístico, comparadas con los datos experimentales.



**FIGURE 6.** Simulación de las cinéticas de crecimiento de biomas y biodegradación de atrazina obtenidas con el modelo de Gompertz comparada con los datos experimentales, considerando  $X_m$  constante.

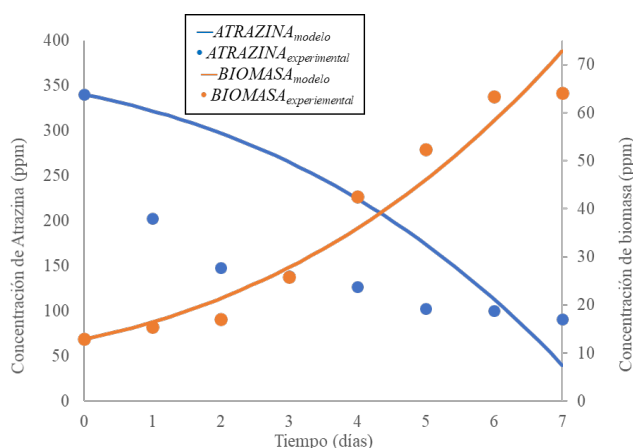
En la Figura 7, se puede ver la cinética de degradación de atrazina obtenida con el modelo de Gompertz, considerando que la concentración máxima de biomas es un parámetro a estimar. Se observa que el modelo de Gompertz logra un ajuste aproximado de los datos de crecimiento de biomas, al igual que del consumo de atrazina. Sin embargo, la concentración máxima de biomas ( $X_m$ ), en la estimación de este parámetro da como resultado 35.93 mg/L, lo cual es casi la mitad de la concentración de biomas obtenida experimentalmente. También se puede apreciar que el error incluyendo el parámetro  $X_m$  es menor que no incluyéndolo.





**FIGURE 7.** Simulación de las cinéticas de crecimiento y de biodegradación de atrazina con el modelo de Gompertz comparada con los datos experimentales.

En la Figura 8, se muestran las cinéticas de crecimiento y de degradación de atrazina, obtenidas con el modelo de Gompertz modificado. Se observa que el modelo con los parámetros estimados en la Tabla III, logra un ajuste aproximado de los datos del consumo de atrazina, pero no puede predecir el crecimiento de biomasa.



**FIGURE 8** Simulación de las cinéticas de crecimiento y biodegradación de atrazina obtenidas con el modelo de Gompertz modificado, comparadas con los datos experimentales.

## 4. CONCLUSIONES

Probando diversos modelos no estructurados se puede observar, mediante las simulaciones en Matlab que, a pesar de ser modelos poco complejos, los datos cinéticos de crecimiento y degradación de atrazina no pueden modelarse de manera adecuada. A pesar de lo anterior, se pudo llegar a un ajuste muy aproximado en un modelo donde se observa

mediante el error en la suma de cuadrados y la simulación gráfica un comportamiento parecido a los datos experimentales. El modelo es el modelo logístico con una suma del error al cuadrado menor.

Para profundizar en el conocimiento sobre los mecanismos de crecimiento y degradación de *A. niger* sobre atrazina y *O. ficus* indica se debe utilizar modelos semiestructurados que consideren los procesos de transporte de masa.

## REFERENCIAS

- [1]. Hansen A. M., Treviño-Quintanilla L., Márquez H., Villa M., Gonzalez L., Guillén R., Hernández A., *Atrazine: A Controversial Herbicide*, International Journal of Environmental Pollution (Special Issue on Pesticides), 65 – 84, (2013).
- [2]. Candela, R. E., *Behavior of Atrazine and its relationship with the practice of nitrogen fertilization in a soil in the Cañas District, Colón Department, Córdoba Province*. Thesis of Master of Science in Engineering, (2006).
- [3]. ATSDR., *Public Health Summary (atrazine)*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. US Department of Health and Human Services, 1912-24-9, (2003).
- [4]. Singh, S., Kumar, V., Chauhan, A., Datta, S., Wani, A. B., & Singh, N. S., *Toxicity, degradation and analysis of the herbicide atrazine*. Environmental Chem Lett, 211-237, (2018).
- [5]. Porrua, F. G., Santer, V. G.-G., & Eduardo, S., *Atrazine biodegradation in the lab and in the field: enzymatic activities and gene regulation*, Microbial Biotechnology, 178-185, (2009).
- [6]. Brenda E. Herrera Gallardo, Raymundo Guzman Gil, Jose A. Colin Luna, Julio C. García Martínez, Hector H. Leon-Santiesteban, Oscar M. Gonzalez Brambila, Margarita M. Gonzalez Brambila, *Atrazine biodegradation in soil by Aspergillus niger*. Canadian Journal of Chemical Engineering, (2021), Doi.:10.1002/cjce.23294. Online ISSN:1939-019X. Vol. 99 No. 3.
- [7]. Corman A., Pave A., *On parameter estimation of Monod's Bacterials growth model from batch culture data*, J. Gen Appl. Microbiol., 9, 91 – 101, (1983).
- [8]. Andhika, S., Bakti, J., & Siswo, S., *Kinetic of Biomass Growth and Protein Formation on Rice Bran Fermentation Using Rhizopus oryzae*, MATEC Web of Conferences, (2018), <https://doi.org/10.1051/mateconf/201815601023>, 156.
- [9]. Trinidad Bello, A., *Growth models in biology, their biological significance and selection of the model for its fit*,





- In Master Thesis. México, D.F., Autonomous Metropolitan University-Iztapalapa, (2014).
- [10]. Tong Jiang, X., & Yen Peng, T., *Fungal bioleaching of incineration fly ash: Metal extraction and modeling*. ELSEVIER, Enzyme and Microbial Technology, 323-328. (2009).
- [11]. Hussein, S., Halmin, M., & Ling, A., *The Modified Gompertz Model Demonstrates a Variable Growth Rate between Two Centella asiatica Phenotypes*. JOURNAL OF BIOCHEMISTRY, MICROBIOLOGY, Vol. 5, No. 1, 18-20, (2017).
- [12]. Novales, A., *Estimation of non-linear models*. Quantitative Economics Department, Complutense University, 32-34, (2016).
- [13]. Schwaab, M., Chalbaud Biscaia, E., Jr., Monteiro, J. L., & Pinto, J. C., *Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization*. Chemical Engineering Science 63, 1542 – 1552, (2008).
- [14]. Carboneras B., Villaseñor J., Fernandez – Morales F., *Modelling aerobic of atrazine and 2,4 – dichlorophenoxy acetic acid by mixed cultures*, Bioresource Technology, 243, 1044 – 1050, (2017).



**Giovanni Gutiérrez.** Universidad Autónoma Metropolitana, Ciudad de México. Ingeniero Químico, egresado en 2019 de la Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas, Orizaba, Veracruz.



## Procesamiento hidrotérmico solar de biomasa: análisis de los parámetros operacionales

**ALEJANDRO AYALA-CORTÉS<sup>1</sup>, PEDRO ARCELUS-ARRILLAGA<sup>2</sup>, DANIELLA ESPERANZA PACHECO-CATALÁN<sup>3</sup>, CAMILO ALBERTO ARANCIBIA-BULNES<sup>1</sup>, HEIDI ISABEL VILLAFÁN-VIDALES<sup>1,4</sup>**

<sup>1</sup>Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Energías Renovables, Temixco, Morelos, 62588, México

<sup>2</sup> Universidad Iberoamericana Ciudad de México, Departamento de Ingeniería Química, Industrial y de Alimentos, Prolongación Paseo de la Reforma 880, Col. Lomas de Santa Fé, Álvaro Obregón, CDMX, 01219, México.

<sup>3</sup> Centro de Investigación Científica de Yucatán, Calle 43, No. 130x32 y 34, Chuburná de Hidalgo, Mérida, Yucatán, México

<sup>4</sup>Departamento de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco UPV/EHU, P.O. Box 644, E48080 Bilbao, España

Autor de Correspondencia: Alejandro Ayala-Cortés (e-mail: aac@ier.unam.mx).

Los autores agradecen el apoyo del fondo Sectorial CONACYT-SENER-Sustentabilidad Energética a través del proyecto 207450, “Centro Mexicano de Innovación en Energía Solar (CeMIE-Sol)” y particularmente dentro del proyecto estratégico No. 120 “Tecnología solar para obtención de productos con valor agregado mediante procesamiento hidrotermal”. Y por DGAPA PAIIT-UNAM “Producción de bioaceites a través del uso de microalgas y energía solar concentrada” proyecto número IN110118.

**RESUMEN** Antes del uso global de combustibles fósiles, la biomasa era la principal fuente de energía. Actualmente, existe interés en utilizarla para la producción de diferentes materiales energéticos, así como sustancias de valor agregado. Para obtener estos productos, la biomasa debe transformarse mediante un proceso de conversión termoquímica. Los procesos termoquímicos de conversión de biomasa presentan una opción atractiva debido a su capacidad para producir combustibles en cortos tiempos de operación, junto con la capacidad de descomponer la mayor parte de los compuestos provenientes de la biomasa, como la lignina. El procesamiento hidrotérmico (PHT) es una tecnología prometedora por llevarse a cabo a temperaturas más bajas que la pirólisis o la gasificación, además, de la capacidad de trabajar con material con alto contenido de humedad, hasta 70%, lo que ahorra el proceso de secado. Sin embargo, una preocupación es que el PHT generalmente usa electricidad generada por combustibles fósiles para la generación de calor. Por lo tanto, para reducir su impacto medioambiental, se ha propuesto el uso de energía solar concentrada como fuente de calor. En el presente trabajo, se realizó la licuefacción hidrotérmica de fibras de bagazo de agave angustifolia en un horno solar de 25 kW. Los experimentos se realizaron en un reactor de tipo autoclave, diseñado específicamente para operar a condiciones máximas de 220 bar y 500 °C. Las pruebas se realizaron una rampa constante de calentamiento de 2 °C/min, variando la temperatura (150, 200, 250 y 300 °C), la presión de carga inicial (10, 30 y 50 bar), el tiempo de residencia (0 y 60 min), a una relación biomasa/agua de 10 %wt. Los principales

resultados indican que, a la temperatura de 250 °C, se puede producir un bioaceite con mejores propiedades energéticas que el obtenido por pirólisis convencional a 450 °C.

**PALABRAS CLAVE:** Procesamiento hidrotérmico, biomasa, conversión termoquímica, solar.

### 1. INTRODUCCIÓN

Los procesos termoquímicos de conversión de biomasa representan una ruta prometedora para la transformación de biomasa en combustibles sólidos carbonosos, líquidos, gaseosos, así como sustancias de alto valor agregado [1]. Entre los procesos termoquímicos se encuentran: la combustión, pirólisis, gasificación y el procesamiento hidrotérmico (PHT). Sin embargo, el PHT es el único que no requiere trabajar con biomasa seca (contenido de humedad < 14 %wt).

El procesamiento hidrotérmico puede clasificarse a su vez en tres subprocesos: carbonización hidrotérmica, licuefacción hidrotérmica o gasificación hidrotérmica, también llamada gasificación de agua supercrítica. El objetivo de este proceso es someter a condiciones de temperatura y presión una mezcla de biomasa y agua para la producción de compuestos más ligeros [2].

Una de las desventajas del PHT es su uso de energía eléctrica proveniente de fuentes no renovables para el suministro de calor para el proceso, lo cual, representa 20-22% de los costos operacionales anuales en una planta de



PHT [3], esto a su vez genera emisiones de gas de efecto invernadero y problemas medioambientales. Por lo tanto, con el propósito de mitigar esos problemas, se ha propuesto el uso de sistemas de energía solar concentrada como fuente de calor de proceso. Entre las principales ventajas de la incorporación de tecnologías de concentración solar se encuentra la reducción del impacto ambiental de 54 a 58% [4]. Así como un incremento en la eficiencia térmica del proceso, de 56% hasta 74-90% comparado con sistemas que usan combustibles fósiles [5, 6, 7].

A la fecha solo pocos trabajos han explorado el procesamiento hidrotérmico subcrítico (por debajo del punto crítico del agua 374 °C y 220 bar) [8, 9, 19, 20]. Sin embargo, muy poca atención se ha puesto en analizar a detalle el efecto de los parámetros operacionales cuando se utiliza energía solar concentrada como calor de proceso. Por lo tanto, la intención del presente trabajo se enfoca en i) analizar y demostrar una prueba de concepto de un reactor solar irradiado directamente y ii) proveer de un análisis profundo de la influencia de los parámetros operacionales (temperatura, tiempo de residencia, radiación solar incidente y % sólidos) en los combustibles solares producidos debajo del punto crítico del agua.

## 2. METODOLOGÍA

Los experimentos de procesamiento hidrotérmico de biomasa fueron realizados en un reactor solar por lotes, diseñado específicamente para operar a altas presiones y energía solar concentrada (presiones de hasta 250 bar). El prototipo consiste en un cilindro de acero inoxidable 304 con altura de 33 cm, diámetro interno y externo de 6.35 cm y 14.6 cm, respectivamente, volumen interno total de 644 mL. La cabeza del reactor tiene conexiones estándar, en las cuales se colocó un transductor de presión, un termopar tipo “K” en contacto directo con el lodo de agua y biomasa, un detector de temperatura por resistencia (Pt-100) para medir la temperatura de los gases en la tubería, una válvula de alivio y un arreglo de válvulas de aguja y bola para la entrada y salida de gas (Fig. 1). Durante los experimentos, la pared del reactor fue colocada a 5 cm detrás de la focal, con el objetivo de tener una mejor distribución de potencia en el cuerpo del reactor.

Fibras de bagazo de *agave angustifolia* fueron utilizadas como biomasa para los experimentos de PHT. Esta biomasa es procedente del estado de Guerrero y es utilizada para la producción de mezcal en México, por ello, representa un desperdicio agroindustrial después de su cocimiento y extracción de líquido. Las muestras de bagazo fueron secadas al sol para eliminar humedad residual y evitar su descomposición. En los experimentos 20 g de fibras de bagazo fueron alimentadas al reactor junto con una cantidad fijada de agua desionizada para producir las diferentes

proporciones de concentración (% sólidos). Posteriormente, el reactor se cierra y argón se inyecta al contenedor para ventearlo tres veces, con el objetivo de remover el oxígeno dentro del reactor mediante dilución. Durante los experimentos, seis termopares tipo “K” fueron colocados en la superficie del reactor, cuatro en la parte frontal, donde es irradiado y dos en la parte trasera. Los experimentos realizados fueron a temperaturas de 150, 200, 250 y 300 °C, con una rampa promedio de calentamiento de 1.7 °C/min. A tiempos de residencia ( $\tau$ ) de 0 y 60 min, considerado como el tiempo al cual los reactivos mantienen la temperatura objetivo, concentración de sólidos de 10% con una presión inicial de carga a temperatura ambiente de 10, 30 y 50 bar.

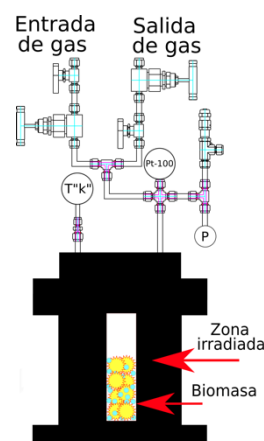


FIGURA 1. Esquema del reactor solar y su instrumentación para el procesamiento hidrotérmico de biomasa.

### 2.1. Técnicas de caracterización y separación de productos

El análisis próximo fue hecho con una balanza termogravimétrica (TGA). Detalles del equipo pueden consultarse en un trabajo previo [10], y los análisis fueron calculados de acuerdo a Cai et al. (2017) [11]. Análisis elemental fue realizado en un analizador *Thermo Scientific, 2000*. Difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido fueron hechos en un d/max 2200 Rigaku y *Ultra-high Resolution SEM Hitachi S-5500* para observar la estructura cristalina de la biomasa y los carbones producidos. El poder calorífico (HHV) de los carbones y aceites fueron calculados con la correlación propuesta por Channiwala & Parikh (2002) [12] (Eq. 1), como consecuencia de la habilidad para unificar un amplio rango de combustibles sólidos, líquidos y gaseosos, en contraste con otras relaciones basadas en combustibles fósiles [12].



$$HHV(MJ/kg) = 0.3491C + 1.1783H + 0.1005S - 0.1034O - 0.0151N - 0.0211Cenizas, f(x) = \frac{e^{gx} - e^{-gx}}{e^{gx} + e^{-gx}} \quad (1)$$

Después de cada experimento, el reactor se enfriaba hasta temperatura ambiente, en seguida se despresurizaba al abrir suavemente las válvulas de aguja y liberando los gases a la atmósfera. El lodo residual contenido en el reactor, que consta de una mezcla de fase acuosa, aceite y carbón fue extraído sin la adición de solventes adicionales. Posteriormente, el lodo era filtrado para separar la fase acuosa del carbón con el aceite. Los cuales a su vez eran separados por extracción Soxhlet con acetona como solvente por 15 h. Finalmente, el sólido carbonoso era secado a 60 °C durante 2 h para evaporar la acetona, mientras que la mezcla de aceite y acetona era llevada a una mufla a 60 °C hasta peso constante para evaporar el solvente. Por lo tanto, los productos finales en esta separación eran el carbón y el aceite. Para la cuantificación de los rendimientos fue calculada por un balance atómico de acuerdo a las ecuaciones (2), (3) y (4).

$$Y_{Gas \& Fase \text{ ac.}}(\%) = (1 - Y_{Aceite} - Y_{Carbón}) \times 100, f(x) = \frac{e^{gx} - e^{-gx}}{e^{gx} + e^{-gx}} \quad (2)$$

$$Y_{Aceite}(\%) = \frac{m_{Aceite} \# C}{m_{Bagazo} \# C} \times 100, f(x) = \frac{e^{gx} - e^{-gx}}{e^{gx} + e^{-gx}} \quad (3)$$

$$Y_{Carbón}(\%) = \frac{m_{Carbón} \# C}{m_{Bagazo} \# C} \times 100, f(x) = \frac{e^{gx} - e^{-gx}}{e^{gx} + e^{-gx}} \quad (4)$$

$$f(x) = \frac{e^{gx} - e^{-gx}}{e^{gx} + e^{-gx}}$$

Donde  $Y_{Gas \& Fase \text{ ac.}}$  es el rendimiento de la fase gaseosa y acuosa obtenida por diferencia,  $Y_{Aceite}$  es el rendimiento de aceite,  $Y_{Carbón}$  es el rendimiento del carbón,  $m_{Aceite} \# C$  es la masa de aceite obtenido por la cantidad de carbono elemental del mismo aceite,  $m_{Carbón} \# C$ , el carbón obtenido por el contenido de carbono elemental en el mismo y  $m_{Bagazo} \# C$  la masa suministrada al reactor de agave por su contenido de carbono.

## 3. ANÁLISIS Y RESULTADOS

### 3.1. Caracterización de la biomasa

El análisis próximo y elemental de la biomasa se muestran en la Tabla 1. La biomasa de agave muestra un alto contenido de carbono y oxígeno, con menor presencia de hidrógeno, casi nada de nitrógeno y nada de azufre. El agave es una biomasa abundante en México y una fuente atractiva de bajo

nitrógeno y azufre, los cuales están asociados a contaminantes durante la combustión de combustibles.

**TABLA I. Análisis próximo y elemental de la biomasa**

Fibras de Agave	Valor
Análisis próximo (wt%)	
Materia volátil	80.4
Carbón fijado	2.6
Humedad	6
Cenizas	11
Análisis elemental (wt%)	
C	45.1
H	4.9
O	49.4
N	0.6
S	0
HHV (MJ/kg)	16.1

### 3.2. Influencia de los parámetros operacionales

En la tabla 2 se muestran las condiciones operacionales de los diferentes experimentos realizados de PHT, donde se evaluaron la concentración de sólidos, tiempo de residencia y la temperatura.

**TABLA II. Condiciones operacionales de los experimentos**

N	Conc. (%wt)	$\tau$ (min)	T (°C)	Pi/Pf (bar)	Rampa (°C/min)
1	10	0	150	52/71	1.3
2	10	0	200	50/82	1.5
3	10	0	250	52/98	1.8
4	10	0	300	52/117	1.8
5	10	60	256	11/46	1.9
6	10	60	260	32/82	1.7
7	10	60	258	51/102	1.6

#### 3.2.1 Influencia de la temperatura

La influencia de la temperatura sobre los rendimientos se muestra en la Fig. 2a), donde se observa la tendencia más clara sobre el carbón, el cual disminuye con la temperatura, de 57 a 29%. Por el contrario, la fase acuosa y gaseosa aumentan con la temperatura. En particular, el bio-aceite aumenta drásticamente de 9% a 150 °C hasta 26% a 200°C. Con el cambio de 200 °C a 250 °C, hay una ligero disminución de 5%. Sin embargo, a mayores temperaturas (300 °C) se observa el mayor rendimiento de bio-aceite a 28%. Tendencias similares han sido reportadas en la literatura con otras biomásas lignocelulósicas. A baja temperatura, la biomasa es sometida a un proceso de descomposición, donde pequeñas moléculas son formadas y reorganizadas a través de procesos de repolimerización, condensación y ciclación para formar compuestos mayores que tienen a convertirse en carbón [13]. Fue observado que un aumento en la temperatura disminuye el rendimiento de





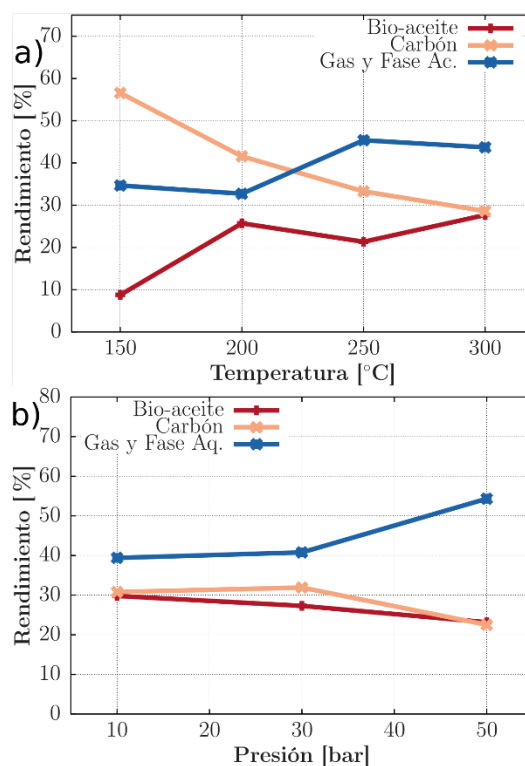


carbón, lo cual es resultado de procesos de reformado e isomeración, así como una competencia entre depolimerización y repolimerización de los compuestos lignocelulósicos que forman el bio-aceite. De acuerdo a Zhang et al. (2010) [1] y Guo et al. (2015) [14], los rendimientos más altos hacia bio-aceites son encontrados cerca del punto crítico del agua, principalmente entre 250-375 °C. En cuanto al contenido químico de los productos, se observó que la temperatura incrementa el contenido de carbono (de 56 a 69%) y disminuye el de oxígeno (52-45%) en los bio-aceites, lo cual repercute directamente en el poder calorífico de los aceites de 23 MJ/kg a 150 °C hasta 28 MJ/kg a 300 °C, comportamiento que concuerda con lo reportado por Xue et al. (2016) [15]. Comparando con otros aceites se encontró que los bio-aceites del presente trabajo presentan una ventaja en cuanto al contenido de carbono, y por ende en su poder calorífico si se comparan con aceites producidos mediante pirólisis a 450 °C [16]. Sin embargo, los carbones no presentan la misma tendencia, ya que, a temperaturas de 150 °C y 200 °C, hay una reducción en su poder calorífico comparados con la biomasa inicial, debido a un incremento en su contenido de oxígeno. Resultados similares fueron reportados por Jena et al. (2011) [17], trabajo en el cual, a medida que un bio-aceite con mayor poder calorífico y carbono era producido, un carbón residual con mayor contenido de oxígeno que la biomasa se formaba. Este comportamiento puede estar asociado a las reacciones de hidrólisis hasta 220 °C [14], en las cuales tienen una la disociación del agua en sus iones  $H^+$  y  $OH^-$  es mayor, a temperaturas superiores de 220 °C empieza la competencia de depolimerización y repolimerización, lo cual podría reducir la cantidad de iones  $OH^-$  que reaccionan con la biomasa. Mientras que a temperaturas de 300 °C el producto iónico del agua empieza a decrecer [18], de tal manera que los iones podrían reaccionar con la parte sólida, aumentando su contenido de oxígeno. A mayores temperaturas, la competencia entre las reacciones de hidrólisis y repolimerización reducen la disponibilidad de iones, incrementando el poder calorífico de los carbones.

### 3.2.2 Influencia de la presión

En la Fig. 2b) se analiza la influencia de la presión inicial de carga sobre los productos. La presión dentro del sistema es lo que permite al agua permanecer en estado líquido, sobre la curva de saturación del agua. Se observa que el cambio más significativo está asociado al incremento en la fase acuosa y gaseosa, particularmente cuando la presión aumenta de 30 a 50 bar, lo que produce un incremento en los rendimientos de 40.77% a 54.33%. Por el contrario, para el bio-aceite y el carbón la presión tiende a disminuir los rendimientos de ambos, de 27.3% a 23.1% y 21.9% a 22.5%,

respectivamente. La presión también impacta en la densidad del agua, lo cual influye a su vez la hidrólisis, así como los procesos de descomposición y extracción en la biomasa. De acuerdo a Mathanker et al. (2020) [19], en condiciones subcríticas, la presión inicial tiene mayor impacto en los rendimientos, especialmente en bio-aceite y carbón. Sin embargo, en la Tabla III y IV se observa que la presión inicial tiene un impacto insignificante en la composición final del bio-aceite, a diferencia, el carbón a 10 y 30 bar tiene características similares en su contenido elemental, pero a 50 bar se observa una disminución en su contenido de carbono y aumento de oxígeno, lo cual produce que su poder calorífico disminuya. De acuerdo a la influencia de la presión en los productos se podría concluir que una presión de carga inicial menor (30 bar), producirá un bio-aceite idéntico a uno de 50 bar, lo cual en mayor escala puede generar un ahorro de la energía requerida suministrado a las bombas.



**FIGURA 2.** Influencia de los diferentes parámetros operacionales sobre los rendimientos de los productos a) temperatura ( $P_c = 52$  bar/ $P_c = 92$  bar,  $\tau = 0$  min y concentración de 10 %wt) y b) presión (250 °C,  $\tau = 60$  min y 10 %wt).

**TABLA III.** Poder calorífico y composición de los carbones

N	HHV (MJ/kg)	C (%wt)	H (%wt)	O (%w)
---	----------------	------------	------------	-----------





1	16	43	5	52
2	13	39	4	56
3	19	50	5	45
4	17	52	4	45
5	20	57	4	39
6	20	57	4	39
7	18	52	4	44

**TABLA IV. Poder calorífico y composición de los aceites**

N	HHV (MJ/kg )	C (%wt)	H (%wt )	O (%w)
1	23	56	6	37
2	26	63	6	31
3	24	60	6	34
4	28	69	6	25
5	28	68	6	26
6	28	69	6	25
7	28	69	6	25

## 4. CONCLUSIONES

El procesamiento hidrotérmico solar fue aplicado de manera exitosa para producir bio-aceites y carbones provenientes de bagazo de agave. El mayor rendimiento de bio-aceite (28%) se observó a 300 °C, 0 min y 10 %wt. Como trabajo futuro se debe hacer un análisis tecno-económico que ayude a dilucidar las ventajas de diferentes tecnologías de concentración solar, para valorar si es mejor el uso de mayores temperaturas objetivo con menores tiempo de residencia o menores temperaturas con tiempos de residencia mayores.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo de R. Morán-Elvira por la operación de SEM, M. L. Ramón-García y P. E. Altuzar-Coello por las mediciones de XRD. J. M. Baas-López por los análisis de CHONS. La autora H. I. Villafán-Vidales también agradece el apoyo a DGAPA-UNAM a través del programa PASPA.

## REFERENCIAS

### Artículos

- [1]. Zhang, L., Xu, C. C., & Champagne, P. (2010). Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energy conversion and management*, 51(5), 969-982.
- [2]. Ayala-Cortés, A., Arcelus-Arrillaga, P., Millan, M., Arancibia-Bulnes, C. A., Valadés-Pelayo, P. J., & Villafán-Vidales, H. I. (2020). Solar integrated hydrothermal processes: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 110575.
- [3]. Gasafi, E., Reinecke, M. Y., Kruse, A., & Schebek, L. (2008). Economic analysis of sewage sludge gasification in supercritical water for hydrogen production. *Biomass and bioenergy*, 32(12), 1085-1096.
- [4]. Chen, J., Xu, W., Zuo, H., Wu, X., Jiaqiang, E., Wang, T., ... & Lu, N. (2019). System development and environmental performance analysis of a solar-driven supercritical water gasification pilot plant for hydrogen production using life cycle assessment approach. *Energy conversion and management*, 184, 60-73.
- [5]. Jiang, Y., Jones, S. B., Zhu, Y., Snowden-Swan, L., Schmidt, A. J., Billing, J. M., & Anderson, D. (2019). Techno-economic uncertainty quantification of algal-derived biocrude via hydrothermal liquefaction. *Algal Research*, 39, 101450.
- [6]. Giaconia, A., Caputo, G., Ienna, A., Mazzei, D., Schiavo, B., Scialdone, O., & Galia, A. (2017). Biorefinery process for hydrothermal liquefaction of microalgae powered by a concentrating solar plant: A conceptual study. *Applied Energy*, 208, 1139-1149.
- [7]. Pearce, M., Shemfe, M., & Sansom, C. (2016). Techno-economic analysis of solar integrated hydrothermal liquefaction of microalgae. *Applied Energy*, 166, 19-26.
- [8]. Xiao, C., Liao, Q., Fu, Q., Huang, Y., Chen, H., Zhang, H., ... & Liu, Z. (2019). A solar-driven continuous hydrothermal pretreatment system for biomethane production from microalgae biomass. *Applied Energy*, 236, 1011-1018.
- [9]. Ischia, G., Orlandi, M., Fendrich, M. A., Bettonte, M., Merzari, F., Miotello, A., & Fiori, L. (2020). R
- [10]. Ayala-Cortés, A., Lobato-Peralta, D. R., Arreola-Ramos, C. E., Martínez-Casillas, D. C., Pacheco-Catalán, D. E., Cuentas-Gallegos, A. K., ... & Villafán-Vidales, H. I. (2019). Exploring the influence of solar pyrolysis operation parameters on characteristics of carbon materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 140, 290-298.
- [11]. Cai, J., He, Y., Yu, X., Banks, S. W., Yang, Y., Zhang, X., ... & Bridgwater, A. V. (2017). Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 309-322.
- [12]. Channiwala, S. A., & Parikh, P. P. (2002). A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel*, 81(8), 1051-1063.
- [13]. De Caprariis, B., De Filippis, P., Petruccio, A., & Scarsella, M. (2017). Hydrothermal liquefaction of biomass: Influence of temperature and biomass





- composition on the bio-oil production. *Fuel*, 208, 618-625.
- [14]. Guo, Y., Yeh, T., Song, W., Xu, D., & Wang, S. (2015). A review of bio-oil production from hydrothermal liquefaction of algae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, 776-790.
- [15]. Xue, Y., Chen, H., Zhao, W., Yang, C., Ma, P., & Han, S. (2016). A review on the operating conditions of producing bio-oil from hydrothermal liquefaction of biomass. *International Journal of Energy Research*, 40(7), 865-877.
- [16]. Mohan, D., Pittman Jr, C. U., & Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & fuels*, 20(3), 848-889.
- [17]. Jena, U., Das, K. C., & Kastner, J. R. (2011). Effect of operating conditions of thermochemical liquefaction on biocrude production from *Spirulina platensis*. *Bioresource technology*, 102(10), 6221-6229.
- [18]. Kritzer, P. (2004). Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review. *The Journal of Supercritical Fluids*, 29(1-2), 1-29.
- [19]. Mathanker, A., Pudasainee, D., Kumar, A., & Gupta, R. (2020). Hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass feedstock to produce biofuels: Parametric study and products characterization. *Fuel*, 271, 117534.

## Memorias en Congreso

- [20]. Almond, H., Tonnellier, X., Sansom, C., Pearce, M., & Sengar, N. (2019, July). The design and modification of a parabolic trough system for the hydrothermal liquefaction of waste. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2126, No. 1, p. 120001). AIP Publishing LLC.





## Aplicación de un método efectivo para predecir las curvas de ruptura en un adsorbedor en una resina para fenol y nitrofenol

J.C. GARCÍA MARTÍNEZ\*, C. SALINAS REYES, L.E. TREJO LICONA, M. MANZANO ZAVALA

Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Departamento de Biofísica.  
Prolongación de Carpio y Plan de Ayala S/N. Col. Santo Tomás, Ciudad de México, 11340, México.

Autor de Correspondencia: Julio César García Martínez (\* [jcgarciam@ipn.mx](mailto:jcgarciam@ipn.mx)).

**RESUMEN** En el presente estudio, se utilizó un método efectivo basado en la combinación de la teoría de acercamiento de onda de patrón constante y los modelos de Freundlich y Langmuir para determinar la curva de avance de un sistema de adsorción de lecho fijo, además de un amplio uso en estudios teóricos y aplicaciones de campo. Se consideró una solución acuosa que contiene contaminantes orgánicos alimentados a la parte superior de una columna llena de partículas de resina al azar, en términos de la teoría del enfoque de onda de patrón constante, las ondas se mueven a una velocidad de flujo constante, esto sirvió para tener una solución analítica de la ecuación diferencial parcial a resolver. El fenol y el p-nitrofenol fueron seleccionados como adsorbatos debido a su frecuente aparición en aguas residuales industriales debido a que son productos químicos manufacturados que no se dan naturalmente en el medio ambiente. La mayor parte de los nitrofenoles entran al medio ambiente durante su manufactura o procesamiento.

**PALABRAS CLAVE:** Adsorción, curva de ruptura, fenol, nitrofenol.

### 1. INTRODUCCIÓN

El fenol y algunos de sus derivados, como por ejemplo, el p-nitrofenol en diversas actividades hechas por el hombre, representan amenazas a la salud pública y los ecosistemas acuáticos. Se han propuesto y probado varias tecnologías (por ejemplo, la adsorción, la oxidación y los métodos biológicos) para eliminar los compuestos fenólicos de aguas residuales. El proceso de adsorción en lecho fijo se ha utilizado ampliamente para eliminar muchos contaminantes orgánicos, incluidos los compuestos fenólicos, de las aguas residuales industriales utilizando distintos adsorbentes [1-3], así como algunas revisiones que se han hecho sobre la adsorción en sistemas acuosos [4]. Además, se tiene que el

fenol y el p-nitrofenol son compuestos que afectan a la salud en el consumo humano del agua, de acuerdo con varias publicaciones [6-8]. Las curvas de ruptura relevantes para un proceso de adsorción específico son esenciales para determinar los parámetros operativos, como el caudal de alimentación y la relación de aspecto. Aunque se desarrollan muchos modelos para predecir la curva de ruptura, la mayoría de ellos son sofisticados y necesitan muchos parámetros determinados por pruebas cinéticas de lotes independientes en serie o estimados mediante correlaciones adecuadas. Por lo tanto, se necesita un modelo sin tediosas pruebas o cálculos matemáticos para predecir la curva de avance de forma analítica.

Con base en lo anterior, en el presente trabajo se propuso utilizar los resultados reportados por Pan et al. el [3], quienes hicieron el estudio de la adsorción del fenol y p-nitrofenol en un adsorbente para obtener los resultados en el equilibrio por lotes para obtener la isoterma de adsorción y realizaron el análisis en un adsorbedor en continuo, utilizando datos experimentales.

### 2. ANÁLISIS MATEMÁTICO

Con los resultados obtenidos del cambio de concentración de los compuestos fenol y p-nitrofenol durante la adsorción, se determinó el comportamiento que sigue sobre el adsorbente. Para explicar mejor los resultados anteriores, se utilizaron las ecuaciones de cinética, por ejemplo, la de Langmuir (ecuación 1 a)) y su forma lineal (ecuación 1 b)) o la de Freundlich (ecuación 2 a) y su forma lineal (ecuación 2 b)) para obtener los parámetros para cada modelo [1-3].

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1 a)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1 b)$$





$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2a)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2b)$$

Donde  $q_e$  es la cantidad máxima adsorbida (g adsorbato/g adsorbente),  $C_e$  es la masa final de adsorbato en el punto de la máxima adsorción dado en mol/l,  $K_L$ ,  $K_F$  y  $1/n$  son constantes para un adsorbato y adsorbentes dados, y para una temperatura particular, los cuales se obtienen de forma experimental.

Se tiene experimentalmente la adsorción está dada por:

$$q_F = (C_F - C^*) \frac{v}{\omega} \quad (3)$$

Donde  $v$  = volumen de la solución y  $\omega$  = masa de la resina seca.

Por otro lado, para el caso del adsorbedor en continuo, la ecuación gobernante para predecir la dinámica de una columna esta dada por:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + u_0 \varepsilon \frac{\partial C}{\partial z} + \rho \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (4)$$

La ecuación anterior, representa el balance de masa en estado no estable para el adsorbato, donde  $\varepsilon$  = fracción de espacios vacíos,  $u_0$  = velocidad intersticial y  $\rho$  = densidad de lecho. La velocidad de adsorción se puede describir por un modelo lineal en la fuerza motriz en términos de la fase líquida global en términos del coeficiente de transferencia de masa ( $K_L$ ).

$$\rho \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon K_L a (C - C^*) \quad (5)$$

Donde:  $C^*$  = concentración en la fase líquida en el equilibrio,  $a$  = área de contacto por unidad de volumen ( $\frac{m^2}{m^3}$ ).

La isoterma de adsorción relacionada con las concentraciones en la fase líquida y sólida es:

$$C^* = f(q) \quad (6)$$

$$q^* = g(C) \quad (7)$$

Se tiene que la concentración en fase líquida se puede expresar como una función del tiempo ajustado  $\tau$ , definido como:

$$\tau = t - \frac{z}{u_C} \quad (8)$$

Donde  $u_C$  = velocidad de flujo constante.

El análisis matemático se desarrolló en el apéndice I para la obtención de la ecuación linealizada dependiendo de la isoterma a utilizar.

Esta es la ecuación clave para derivar las curvas de rompimiento del proceso de adsorción en el lecho fijo. La velocidad de adsorción expresada en términos de  $\tau$  es:

$$\rho \frac{\partial q}{\partial \tau} = \varepsilon K_L a (C - C^*) \quad (7)$$

Sustituyendo  $C$  y  $q$  despejando de la ecuación (I.6) del apéndice I y sustituyendo en la ecuación 7, da como resultado:

$$C = \frac{q}{q_F} C_F \quad q = \frac{C}{C_F} q_F$$

$$\rho \frac{\partial}{\partial \tau} \left( \frac{C}{C_F} \right) q_F = \varepsilon K_L a (C - C^*) \quad (8)$$

Sustituyendo la concentración de equilibrio de la fase móvil  $C^* = f(q)$  tenemos

$$\rho \frac{\partial}{\partial \tau} \left( \frac{C}{C_F} \right) q_F = \varepsilon K_L a (C - f \left( q_F \frac{C}{C_F} \right))$$

$$\frac{\rho q_F}{C_F} \frac{\partial C}{\partial \tau} = \varepsilon K_L a (C - f \left( q_F \frac{C}{C_F} \right))$$

Esta ecuación se puede reordenar e integrar con los siguientes límites de integración de vida media.  $\tau = \tau_{\frac{1}{2}}$  y  $C = C_{\frac{F}{2}}$ :

$$\int_{C_F}^C \frac{dC}{C - f \left( \frac{C}{C_F} q_F \right)} = \varepsilon K_L a \int_{\tau_{\frac{1}{2}}}^{\tau} \frac{C_F}{\rho q_F} d\tau \quad (9)$$

Resolviendo la integral, se tiene:

$$\tau = \tau_{\frac{1}{2}} + \frac{\rho q_F}{\varepsilon K_L a C_F} \int_{C_F}^C \frac{dC}{C - f \left( \frac{C}{C_F} q_F \right)}$$

Puesto que  $\tau = t - \frac{z}{u_C}$

$$\tau - \tau_{\frac{1}{2}} = \left( t - \frac{z}{u_C} \right) - \left( t_{\frac{1}{2}} - \frac{z}{u_C} \right) = t - t_{\frac{1}{2}}$$

$$t = t_{\frac{1}{2}} + \frac{\rho q_F}{\varepsilon K_L a C_F} \int_{C_F}^C \frac{dC}{C - f \left( \frac{C}{C_F} q_F \right)} \quad (10)$$

Considerando que la isoterma de adsorción de Langmuir definida con la ecuación (1a). Resolviendo la ecuación 10 y combinándola con la ecuación 1a se tiene:

$$t = t_{\frac{1}{2}} + \frac{\rho q_m}{\varepsilon K_L a C_F} \left[ \ln 2x + \frac{1}{1+K C_F} \ln \frac{1}{2(1-x)} \right] \quad (11)$$





donde  $x$  es la concentración de contaminantes de efluentes normalizada definida como  $x = \frac{C}{C_F}$ .

Considerando la isoterma de adsorción para Freundlich ecuación (2a) y resolviendo la ecuación 10 y combinándola con la ecuación 2a se tiene:

$$t = t_{\frac{1}{2}} + \frac{\rho q_F}{\varepsilon K_L a C_F} \left[ \ln 2x - \frac{1}{n-1} \ln \frac{1-x^{n-1}}{2^{1-n}} \right] \quad (12)$$

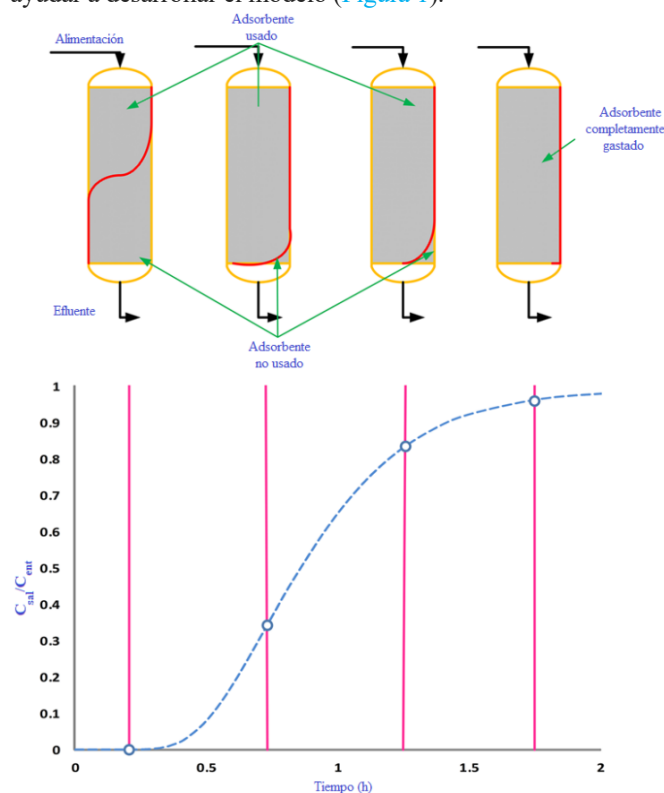
El anterior análisis se realizó de acuerdo con el trabajo reportado por Pan et al. [3].

### 3. RESULTADOS

En esta sección se muestran los resultados tanto experimentales como teóricos que se obtuvieron en la presente investigación.

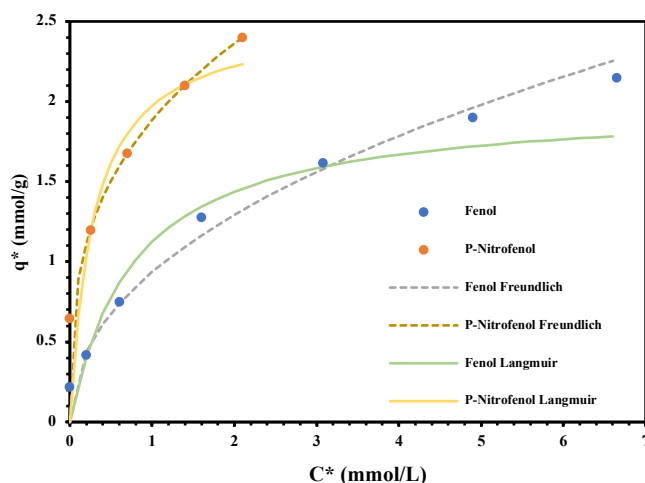
#### 3.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES EN EL EQUILIBRIO

Los resultados experimentales de la columna obtenidos en diferentes condiciones de prueba demostraron bien la validez del modelo. Se obtuvieron las isotermas de adsorción de ambos compuestos fenólicos sobre la resina NDA-100 para ayudar a desarrollar el modelo (Figura 1).



**FIGURA 1.** Efecto de la relación de concentraciones de salida y entrada contra el tiempo en la curva de ruptura.

Se presentó un mejor ajuste al utilizar la isoterma de Freundlich en comparación al caso de la isoterma de Langmuir (más ideal en sus suposiciones para desarrollarla) para poder utilizarla en el adsorbedor en continuo y poder utilizarla en el modelo analítico, los resultados se muestran en la Figura 2.



**FIGURA 2.** Isotermas de adsorción del fenol y nitrofenol sobre la resina NDA-100 a 298 K.

En la Tabla 1 se muestran los resultados de las constantes de ambas isotermas de adsorción, así como el factor de correlación. Se puede ver que el modelo que se ajustó mejor a los resultados experimentales fue el de Freundlich considerando  $R^2$ , lo que quiere decir, que el adsorbato presenta el comportamiento de multicapas sobre el adsorbente, así como puede haber una interacción de las moléculas del adsorbato. Lo anterior nos da la pauta para utilizar este modelo en la ecuación diferencial a resolver del adsorbedor en continuo.

**TABLA 1.** Parámetros para el modelo de Langmuir y Freundlich a 298 K.

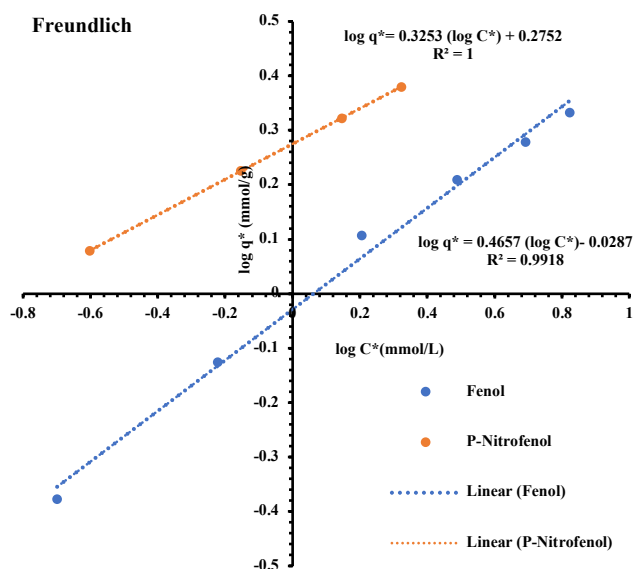
Adsorbato	FREUNDLICH			LANGMUIR		
	$K_F$	$n$	$R^2$	$K_L$	$q_m$	$R^2$
Fenol	0.92	2.049	0.9957	0.190	2.213	0.9793
p-nitrofenol	1.845	2.752	0.9977	0.377	1.014	0.9867

A continuación se muestran los resultados que se obtuvieron en el adsorbedor en continuo, tanto utilizando el modelo teórico de la ecuación diferencial parcial con ambos modelos.

#### 3.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES EN CONTINUO

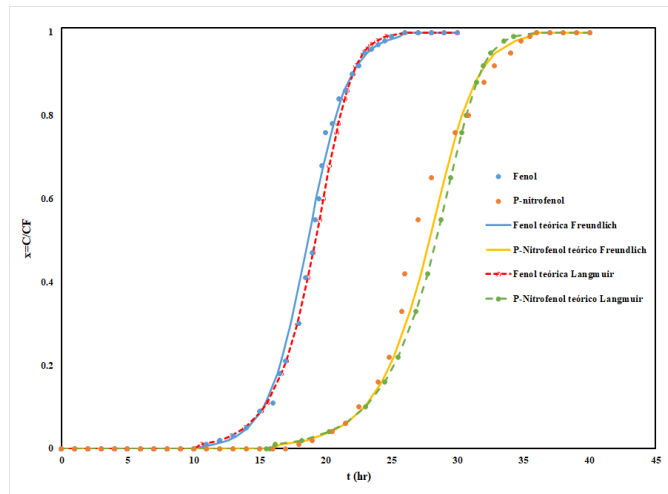


En primer lugar se mostrarán los resultados de la ecuación linealizada del modelo utilizado en el adsorbedor en continuo, utilizando ambos modelos. En primer lugar, se utilizará la ecuación 11 con el modelo de Langmuir y después la ecuación 12 con el modelo de Freundlich, para continuar con las curvas de ruptura utilizando ambos compuestos, fenol y p-nitrofenol. En la **Figura 3** se muestran los resultados de la ecuación linealizada utilizando el modelo de Freundlich, se puede observar que el factor de correlación se ajustó para el p-nitrofenol ( $R^2=1$ ) mejor que para el fenol ( $R^2=1$ ). De esta gráfica se obtuvo de la pendiente el  $\frac{\rho q_F}{\varepsilon K_L a C_F}$  y de la ordenada el tiempo de vida media, lo anterior considerando la ecuación 12.



**FIGURA 3.** Validez del modelo basado sobre la onda constante de acercamiento para la adsorción del fenol y nitrofenol sobre la resina NDA-100 ( $T=298$  K,  $u_0=34.39$  cm/h,  $C_F = 5.32$  mmol/L,  $L=5.71$  cm,  $L/R = 3.88$  y  $m_{resina} = 3$ g).

En la **Figura 4** se muestran los resultados experimentales obtenidos de Pan et al. 2005 para obtener la isoterma de equilibrio de adsorción que mejor se ajustó a los datos experimentales, mostrando un mejor ajuste la isoterma de Freundlich, así como el modelo matemático del adsorbedor describe bien los datos experimentales. Cabe mencionar que el tiempo en el que sale el fenol en el adsorbedor en comparación al p-nitrofenol, esto quiere decir que se adsorbe en mayor medida el p-nitrofenol que el fenol.



**FIGURA 4.** Curvas de ruptura de la adsorción del fenol y nitrofenol sobre la resina NDA-100 ( $T=298$  K,  $u_0=3439$  cm/h,  $C_F = 5.32$  mmol/L,  $L=5.71$  cm,  $L/R = 3.88$  y  $m_{resina} = 3$ g)

Ya por último se dan las conclusiones del presente trabajo.

## 4. CONCLUSIONES

El modelo que se ajustó a los resultados experimentales en el equilibrio fue el de Freundlich, lo que quiere decir, que el comportamiento es de multicapas, hay interacción entre moléculas adsorbidas y la superficie puede ser rugosa. Por otro lado, en el modelo matemático se pudo resolver analíticamente y poder determinar los parámetros necesarios para obtener las curvas de ruptura que se ajustaron bien con el modelo de Freundlich, por ejemplo, el coeficiente de transferencia de masa mediante la pendiente de la forma linealizada de la ecuación utilizada.

## APÉNDICE I

Despejando  $z$  de la ecuación 8 del texto, se tiene

$$\tau = t - \frac{z}{u_c} \quad \frac{z}{u_c} = t - \tau \quad z = u_c (t - \tau)$$

Sustituyendo  $t$  y  $z$  en la ecuación diferencial parcial (4) para pasarla a una ecuación diferencial ordinaria, se tiene:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial \left( \tau + \frac{z}{u_c} \right)} + u_0 \varepsilon \frac{\partial C}{\partial (u_c (t - \tau))} + \rho \frac{\partial q}{\partial \left( \tau + \frac{z}{u_c} \right)} = 0$$

Las condiciones iniciales para esta ecuación son  $t = 0$  y  $z = 0$ .



$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial \left(\tau + \frac{z}{u_c}\right)} + u_0 \varepsilon \frac{\partial C}{\partial (u_c(t - \tau))} + \rho \frac{\partial q}{\partial \left(\tau + \frac{z}{u_c}\right)} = 0$$

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial (\tau)} + u_0 \varepsilon \frac{\partial C}{\partial (u_c(-\tau))} + \rho \frac{\partial q}{\partial (\tau)} = 0$$

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial \tau} - \frac{u_0}{u_c} \varepsilon \frac{\partial C}{\partial \tau} + \rho \frac{\partial q}{\partial \tau} = 0 \quad (I.1)$$

Es una ecuación diferencial ordinaria y factorizando términos e integrando ambos términos, se tiene:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial \tau} \left[1 - \frac{u_0}{u_c}\right] + \rho \frac{\partial q}{\partial \tau} = 0 \quad (I.2)$$

$$\int_0^C \left[1 - \frac{u_0}{u_c}\right] \frac{dC}{d\tau} + \int_0^q \frac{\rho}{\varepsilon} \frac{dq}{d\tau} = 0 \quad (I.3)$$

Resolviendo la integral se tiene

$$\left[1 - \frac{u_0}{u_c}\right] C + \frac{\rho}{\varepsilon} q = 0 \quad (I.4)$$

Dado que la condición de frontera es  $q = q_F$  en  $C = C_F$ , la siguiente ecuación también es válida y da como resultado

$$\left[1 - \frac{u_0}{u_c}\right] C_F + \frac{\rho}{\varepsilon} q_F = 0 \quad (I.5)$$

Donde  $C_F$  =concentración líquida de alimentación y  $q_F$  = es la adsorción asociada con la concentración líquida de alimentación. Dividiendo las ecuaciones (I.4) y (I.5):

$$\frac{\left[1 - \frac{u_0}{u_c}\right] C = -\frac{\rho}{\varepsilon} q}{\left[1 - \frac{u_0}{u_c}\right] C_F = -\frac{\rho}{\varepsilon} q_F}$$

Da como resultado la siguiente expresión:

$$\frac{C}{C_F} = \frac{q}{q_F} \quad (I.6)$$

Estas ecuaciones sirven para resolver las ecuaciones en el modelo matemático.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la ENCB por el apoyo recibido para que se lleve a cabo el presente trabajo de investigación y a los alumnos del servicio social quienes realizaron la parte del tratamiento de datos.

## REFERENCIAS

- [1]. Kumar NS, Min, Removal of phenolic compounds from aqueous solutions by biosorption onto acacia leucocephala bark powder: equilibrium and kinetic studies, J. Chil. Chem. Soc., 56, (2011), N° 1.
- [2]. Chern J-M, Chien Y-W, Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves, Water Research 36 (2002) 647–655.
- [3]. Pan BC, Meng FW, Chen XQ, Pan BJ, Li XT, Zhang WM, Zhang X., Chen JL, Zhang QX, Sun Y, Application of an effective method in predicting breakthrough curves of fixed-bed adsorption onto resin adsorbent, Journal of Hazardous Materials B124 (2005) 74–80.
- [4]. Zhe Xu, Jian-guo CAI, Bing-cai PAN, Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems, Appl Phys & Eng. 14(3) (2013) 155-176
- [5]. Mubarak NM, Sazila N, Nizamuddin S, Abdullah EC, J. Sahu JN, Adsorptive Removal of Phenol from Aqueous Solution by Using Carbon Nanotubes and Magnetic BioChar NanoWorld J. 3 (2017) 32–37.
- [6]. Yao Y-X, Li H-B, Liu J-Y, Tan X-L, Yu J-G, Peng Z-G, Removal and Adsorption of p-Nitrophenol from Aqueous Solutions Using Carbon Nanotubes and Their Composites, J. Nanomater. (2014) 571745.
- [7]. Diaz-Flores PE, López-Urías F, Terrones M, Rangel-Mendez JR, Simultaneous adsorption of Cd<sup>2+</sup> and phenol on modified N-doped carbon nanotubes: Experimental and DFT studies, J. Colloid Interface Sci. 334 (2009) 124.
- [8]. Tóth A, Töröcsik A, Tombácz E, László K, Competitive adsorption of phenol and 3-chlorophenol on purified MWCNTs, J. Colloid Interface Sci. 387 (2012) 244.



**Julio César García Martínez.** Doctor en Ciencias (Ingeniería Química) por la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) unidad Iztapalapa. Actualmente, pertenezco al Sistema Nacional de Investigadores nivel I, cuento con 15 artículos publicados JCR, de los cuales 7 son Q1, 3 son Q2 y 5 son Q3, así como dos que están enviados. Cabe mencionar que soy autor de correspondencia de 5 artículos, así como dos más de primer autor, con 136 citas y en SCOPUS cuento con un factor h = 5. Además, he presentado

46 trabajos en congresos internacionales, 29 trabajos en congresos nacionales. Además, soy coasesor de un alumno de doctorado en proceso en el posgrado de Ingeniería Química de la UAM unidad Iztapalapa, así como 2 alumnos de maestría titulados y una alumna en proceso en el posgrado de Ingeniería de Procesos de la UAM unidad Azcapotzalco, tengo 11 alumnos de licenciatura titulados y 2 más en proceso. He impartido más de 160 cursos



a nivel licenciatura (principalmente para la carrera de Ingeniería Química), cabe mencionar que los cursos se han impartido en distintas universidades, principalmente en la UAM (distintas sedes; Azcapotzalco, Cuajimalpa e Iztapalapa) y en el Instituto Politécnico Nacional (IPN) (también distintas sedes, ENCB, ESIQIE y UPIBI) y 6 cursos a nivel posgrado en ingeniería de reacciones en la maestría de Ingeniería de Procesos. También, he participado en los comités organizadores del 2º y 3º congreso de energía. Actualmente, me encuentro como profesor investigador de la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas (ENCB) del Instituto Politécnico Nacional (IPN) en el Programa Institucional de Contratación de Personal Académico de Excelencia (PICPAE).





## Modeling, design, and implementation of a Helmholtz resonators array for energy harvesting

DANIEL AGUILAR-TORRES<sup>1</sup>, OMAR JIMÉNEZ-RAMÍREZ<sup>1</sup>, RUBÉN VÁZQUEZ-MEDINA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Unidad Culhuacán, 04430 CDMX, México.

<sup>2</sup>Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Querétaro, 76090 Querétaro, México.

Corresponding author: Rubén Vázquez-Medina (e-mail: [ruvazquez@ipn.mx](mailto:ruvazquez@ipn.mx)).

“This work was supported by the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT-México) [Grant number CVU--829790 (Daniel Aguilar-Torres)] and the Instituto Politécnico Nacional (IPN--México) [Grant numbers SIP--IPN--20210023 (Rubén Vázquez--Medina) and SIP--IPN--20210208 (Omar Jiménez--Ramírez)].”

**ABSTRACT** Acoustic energy harvesting can be considered one of the options to generate energy in a clean and sustainable way. Currently, noise in different cities can be considered as an energy resource that can be used for different purposes. This has been possible by taking advantage of the ability of piezoelectric transducers to convert mechanical disturbances into electrical energy. In this work, we present the modeling, design, and implementation of a Helmholtz resonator array, which improves the acoustic energy density by focusing the energy harvested from a noise source and amplifying the pressure it produces. We show the numerical, theoretical, and experimental evaluation of the designed array of Helmholtz resonators, and the effective amplification factor that it produces. For the evaluation of the designed system, a pure 500 Hz signal corresponding to its resonance frequency has been applied to determine its effective gain. Finally, we show the gain curves in voltage and acoustic density obtained from stimulating the resonators array with a 500 Hz signal at 90 dB. Also, we show, the individual gain of each resonator showing the difference in gain due to the location of each one of them with respect to the acoustic source.

**KEYWORDS:** Helmholtz resonator, Harvesting energy, Piezoelectric transducer, Clean energy

Nowadays, the growing demand for electricity and the destruction of the environment has driven the development of new ways of harvesting energy, which can be clean or renewable energy and it must comply with conditions that guarantee the equilibrium between environmental conservation and 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% is produced by hydroelectric systems, 5.6% by wind systems, 1.9% by 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 the new systems for energy harvesting can be implemented from energy sources considered polluting for the environment and harmful to health.

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.

Energy harvesting from environmental noise is a very difficult challenge to address. However, using piezoelectric transducers embedded into Helmholtz resonator, the potential differentials produced by an external mechanical

### 1. INTRODUCTION







force generated by the environmental noise can be harvested (piezo electric effect).

This work shows the modeling, design, and implementation of a Helmholtz resonators array to transform the environmental noise into usable electrical energy. For the energy harvesting from environmental noise, noise maps of large cities where energy levels are higher than 90 dB, have been considered. The use of an array of Helmholtz resonators is based on the work of Wang *et al* [2].

This work includes the following sections. Section 2 shows the works related to the energy harvesting using PZTs and HR. Section 3 shows a general description of the proposed system considering the HR array. Section 4 shows the modeling, design and implementation of HR. Section 5 describes the experimental set up to evaluate the proposed system. Section 6 shows the experimental results for the proposed system under controlled conditions. Finally, Section 6 is devoted to the conclusions for this work.

## 2. RELATED WORKS

From the piezoelectric effect discovered by the Curie brothers in 1880 [3], the use of PZTs to harvest clean and sustainable energy has had an extensive technological development. Energy harvesting system (EHS) typically use the energy harvested by the wind, tides, and the human body, among others [4]. However, there are other energy harvesting options, which can be technologically and financially viable. One of the new options for energy harvesting with the use of PZTs is the implementation of acoustic barriers made up of Helmholtz resonators (HR). These barriers produce an amplification effect, which increases the energy levels produced by the source, in order to be converted into useful energy by the PZTs embedded inside them.

Third, renewable, sustainable, and non-pollution sources of energy have attracted much attention, and harvesting abundant environmental energy, such as sunlight, wind, water, and sound have become an extremely important part of energy utilization and recovery. Next, we present a review of the different works that have contributed to design energy harvesting systems. In 2013 Li *et al.* [5] proposed an acoustic energy harvester using a quarter-wavelength straight-tube acoustic resonator with piezoelectric polyvinylidene fluoride (PVDF) beams placed inside the resonator. With a single PVDF beam placed inside the tube, Li *et al.* reported that the harvested voltage and power reach a maximum near the open entrance of the tube, where the highest acoustic pressure gradient vibrates the PVDF beam. Li *et al.* [5] also used multiple piezoelectric beams inside the tube with two different configurations: aligned and zigzag. They found that

the total output voltage of the piezoelectric beams increases linearly as the incident acoustic pressure increases. On the other hand, in 2015 Zou *et al.* [6] proposed an EHS from vibrations induced by jet-resonator system. They developed a PEHS for powering the electronic system of aircrafts, which converts the incoming airflow energy into electricity via a PZT during the flight. Later, in 2017 Fang *et al.* [7] presented the characteristic of PZTs to harvest energy from sound waves. In this case, the sound level on PZT was of 35-100 dB, which is comparable with human audible environmental sound (50-100 dB). The output of PZT was connected to three different circuits. i) Villard voltage multiplier, ii) Dickson voltage multiplier, and iii) full-wave rectifier. In this case, the authors showed that the PZT connected to Villard voltage multiplier produced the best performance. Also, in 2017 Fang *et al.* [7] published the characterization of different PZTs for their use in an energy harvesting system that worked from the capture of environmental vibrations, the vibrations obtained were converted into electrical energy and later used in low-power devices. In this sense, in 2018 Mir *et al.* [8] proposed a metamaterial wall (MetaWall) for industrial sound insulation walls. The authors claim the proposed MetaWall was able to generate up to ~2mW of power against a resistive load of 10 K $\Omega$ , depending on the type of smart material used, and maintaining a compressive strength above the required minimum strength of 5 MPa.

Several studies have been developed in which it has been concluded that the use of mechanical resonators is feasible to obtain a greater amount of useful electrical energy from mechanical disturbances such as environmental noise. For example, in 2017 Zhou *et al.* [9] presented a bistable state acoustic energy harvesting system with a flat plate, that when it is excited under a certain sound pressure level (SPL), generated a high voltage output when it reached the system's own resonance. Other important work was development by Liu *et al.* [10] where was studied the progress of an acoustic energy harvesting device using an electro-mechanical Helmholtz resonator (EMHR). This EMHR mainly consists of a cavity, an orifice, and a diaphragm of piezoelectric materials. For an incident SPL of approximately 160 dB, the output power was up to approximately 30 mW. In 2017 Yuan *et al.* [11] focused their work on increasing the output power of acoustic energy harvesting due to low sound intensity and proposed a high-performance system mainly composed of an HR with a non-fixed bottom that enhanced the low-frequency sound waves. Noh *et al.* proposed a piezoelectric cantilever integrated within a HR. To maximize the efficiency of energy harvesting, the mechanical resonance of the piezoelectric cantilever was in accordance with acoustic resonance of the HR [12]. Recently in 2021, Li *et al.* wrote a review where they showed the advances in acoustic energy harvesting based on resonant cavities. In this review, Li *et al.*



[13] showed the different resonator-PZT configurations used over time, as well as the voltage levels obtained in each of them, which ranged from 400 mV to 16 V.

The development of systems to harvest clean and sustainable energy from piezoelectric devices is increasing in an important way. However, the development of new devices on a large scale still requires a greater effort in the development of better materials and methods for energy harvesting by environmental noise.

### 3. SYSTEM DESCRIPTION

The energy harvesting system proposed in this work consists of an array of three Helmholtz resonators grouped in a 2×3 matrix. The Helmholtz resonators that make up this energy harvesting system have the same dimensions. The calculation performed to obtain the dimensions of each of the resonators is shown in Section 4. Figure 1 shows the schematic diagram of the resonator system used in the development of this work.

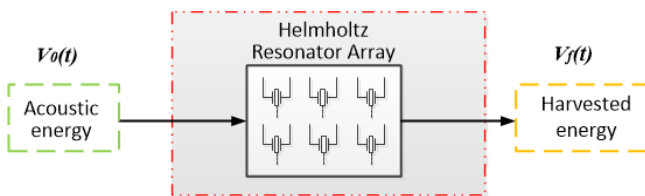


FIGURE 1. Schematic diagram of Helmholtz resonators system.

Figure 1 shows the Helmholtz resonator system with the corresponding inputs and outputs of the system. At the input of the system, there is the acoustic signal  $V_0(t)$ , which represents the noise disturbance that will enter the resonator system with an initial voltage level generated by the acoustic source. Then, the Helmholtz resonator system will mechanically amplify the input signal  $V_0(t)$ , and, finally the output signal  $V_f(t)$ , is a voltage associated with a gain  $K$  given by the resonator system.

### 4. DESIGN AND CONSTRUCTION OF HELMHOLTZ RESONATOR SYSTEM

Helmholtz resonators are devices that help in the absorption of mechanical waves, and they are mainly used for noise reduction at different bandwidths. HR consists of a chamber and a neck-shaped inlet attached to it. The chamber is a short, closed cavity and the neck is a small open cavity. The coupling of these two components makes the HR works as a

simple oscillator since the fluid inside the chamber inside the resonator acts as a spring and the same in the neck acts as a mass [14].

The mass-spring system that describes the HR is shown in Fig.2. Note that  $A'$  is the transverse neck area,  $L$  is the neck length,  $l'$  is the effective neck length,  $V$  is the chamber volume,  $SP$  is the sound pressure,  $m$  is the mass and  $k$  is the spring.

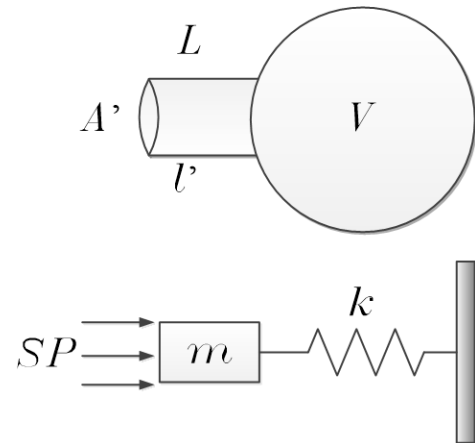


FIGURE 2. Mass-spring system that describes the HR.

The basic resonance frequency of the HR in response to the incident sound pressure crossing the neck is given in Eq. 1.

$$f = \frac{c}{2\pi} \sqrt{\frac{A'}{Vl'}} \quad (1)$$

where  $f$  is the resonant frequency of the HR,  $c$  is the speed of the sound in air (343 m/s at 20 °C).

Now, considering  $r = 0.02$  m for the neck radius, the transverse neck area can be calculated by using Eq. 2, and considering  $R = 0.05$  m, the volume of the chamber can be calculated by using Eq. 3.

$$A = \pi r^2, \quad (2)$$

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3. \quad (3)$$

For the case study the HR was designed using the resonance frequency  $f = 500$  Hz of the PZT S118-J1SS-1808YB PZT film (considering that this PZT is specialized for energy harvesting by mechanical effects), and according to Eq. 4, the HR amplifies by  $K$  the sound pressure level of the signal generated by the acoustic source.

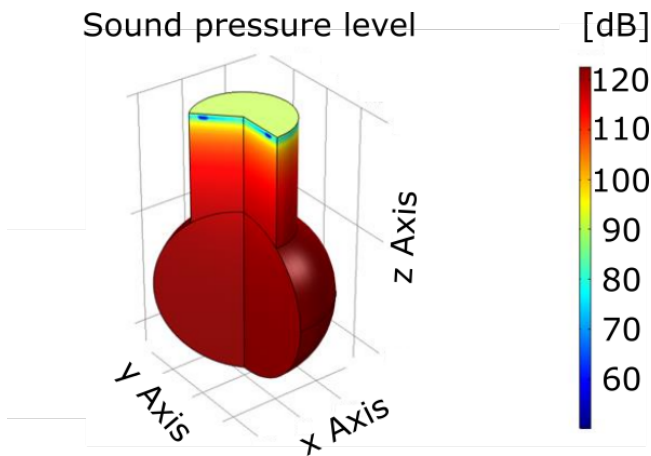
$$K = \frac{SP_{cavity}}{SP_{incident}} = 2\pi \sqrt{\frac{l^3 V}{A^3}}. \quad (4)$$

Table 1 shows the values of the dimensions calculated for each of the HRs of the proposed array using Eqs. 1 to 3 when  $f = 500\text{ Hz}$ ,  $r = 0.02\text{ m}$  and  $R = 0.05\text{ m}$  are considered.

**TABLA 1.** HR parameters for  $f=500\text{ Hz}$

Parameter	Dimension
$A'$	$1.256 \times 10^{-3} [\text{m}^2]$
$L$	$50 \times 10^{-3} [\text{m}]$
$I'$	$78 \times 10^{-3} [\text{m}]$
$V$	$1.922 \times 10^{-3} [\text{m}^3]$

Considering the HR dimensions reported in Table 3 and by using Eq.4, the amplification factor is  $Ke = 42.63$  can be estimated for each HR. Thus,  $Ke$  can be compared with the amplification factor,  $Ks = 44.66$ , which was obtained from the simulation showed in Fig. 3. considering that  $SP_{cavity} = 28.25\text{ Pa}$  and  $SP_{incident} = 632.45\text{ mPa}$  at a frequency of  $500\text{ Hz}$ .



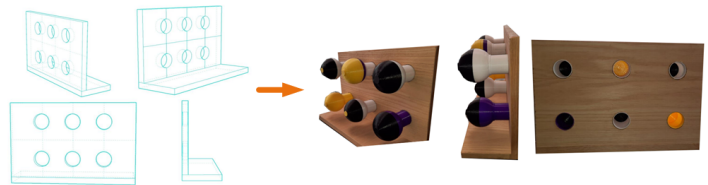
**FIGURE 3.** HR simulation.

Considering that the proposed system consists of an array of six HRs, the total system gain  $K_T$  is calculated using Eq. 5.

$$K_T = \sum_{HR=0}^{HR=5} \frac{SP_{cavity HR}}{SP_{incident}}, \quad (5)$$

Applying Eq. 5, the estimated total gain  $K_{Te} = 255.78$  and the gain obtained from the simulation shown in Fig.5  $K_{Ts} = 267.96$ .

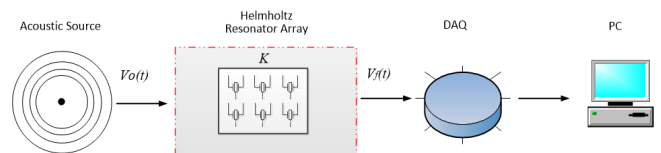
Figure 4 shows the implementation of the designed HR using **Solidworks<sup>TM</sup>** and manufactured by using a 3-D printer.



**FIGURE 4.** HR array designed by using 3-D print.

## 5. EXPERIMENTAL SET UP

Figure 5 shows the general diagram used to measure the energy and voltage levels generated by the source and those obtained at the output of the resonator array. The diagram consists of four main parts: an acoustic source, the resonator array, a data acquisition (DAQ) card and a computer for data processing.



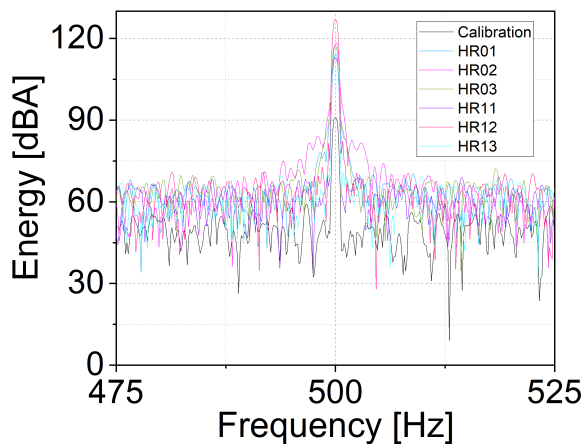
**FIGURE 5.** Block diagram of the experimental set up

In order to show the amplification factor produced by the resonator system under controlled conditions, an experimental scenario has been defined. In this scenario, the acoustic source generates a sound pressure level (SPL) of  $90\text{ dB}$  at a distance of  $1\text{ m}$  with respect to the array of resonators at a frequency of  $500\text{ Hz}$  (resonance frequency used to calculate the dimensions of each resonator). Under these conditions the experimental process will be carried out in first instance emitting the acoustic signal to a calibrated sound level meter to corroborate that the signal complies with the established operating conditions. The energy level in  $\text{dB}$  and the voltage level  $V_0(t)$  will be displayed on the

computer. Secondly, the calibrated acoustic signal will be emitted to the array of resonators, with the sound level meter the amplified signal will be measured in each one of them and then processed with the data acquisition card and the computer to obtain the values of energy in dB and voltage  $V_f(t)$ . From the obtained data it will be possible to make the corresponding comparison contemplating the estimated amplification factors  $K_{Te}$  and simulated  $K_{Ts}$ .

## 6. RESULTS

Considering the experimental process described in Section 5, Fig. 6 shows the energy levels obtained inside the chamber of each of the resonators, as well as the energy level generated by the input signal (500 Hz at 90 dB). It should be mentioned that the resonators have been numbered with respect to their position in the system with the nomenclature  $HR_{xy}$ , where  $x$  and  $y$  are the localization row and column of each resonator. Figure 6 shows how the HR generates a gain in the input signal, however, this gain has variations in each of the resonators, this is because the generated wave has different angles of incidence in each of the resonators, this causes that the gain is not the same in each of them and therefore there are energy losses due to the acoustic coupling between the incident acoustic wave and the array of resonators.



**FIGURE 6.** Energy amplified by the Helmholtz resonator array with respect to a 500 Hz input signal at 90 dB.

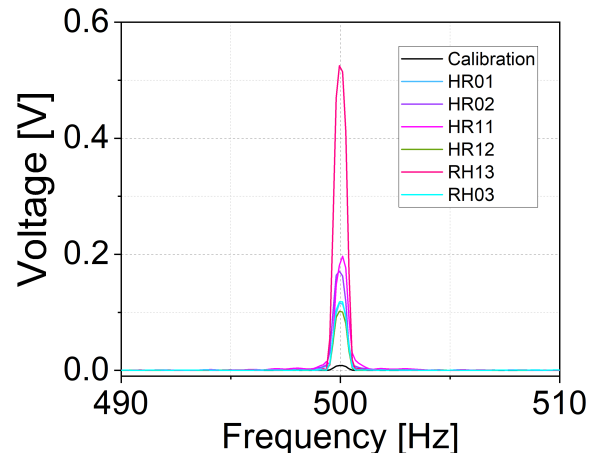
The sound intensity levels (SIL) are shown in Table. 2 shows the  $K_r$  gain factors of each of the resonators that make up the array. To obtain the amplification factors, Eq. 4 was used, taking the sound intensity values of the source ( $SIL_i$ ) and of the resonator cavity ( $SIL_0$ ) measured and processed with the use of the data acquisition card and the computer.

Finally, the total gain of the system measured  $K_{Tr}$  is shown. It should be mentioned that although there are losses because the incident signal enters each of the resonators at different angles, the amount of amplified energy is considerable. Considering that a HR is a mechanical device and it is not necessary to use additional energy to obtain a higher usable energy potential.

**TABLE 2.** Total gain of Helmholtz resonator array.

Resonator	$SIL_i$ [dBA]	$SIL_0$ [dBA]	$K_r$
HR01	90	113	14.12
HR02	90	117	22.38
HR03	90	116	19.95
HR11	90	112	12.58
HR12	90	120	31.62
HR13	90	113	14.12
		$K_{Tr}$	114.80

From the measurement obtained from the resonator array gains, the voltage levels generated by each of the resonators  $V_f(t)$  were measured, considering the voltage differential generated by the acoustic source  $V_0(t)$ . Fig. 7 shows the different voltage levels obtained for each of the resonators, as well as the total voltage level  $V_{Tf}(t)$  generated by the resonator array.



**FIGURE 7.** Voltage amplified by the Helmholtz resonator array with respect to a 500 Hz input signal at 90 dB.

Table 3 shows the voltage levels obtained for each of the Helmholtz resonators, as well as the total voltage  $V_{Tf}(t)$  obtained from the measurements. It is important to mention that the voltages shown are the voltages generated without considering the PZT, once the PZT is integrated the





voltage levels harvested will be reduced due to the losses generated in the energy conversion process. The voltages shown and the gains obtained only seek to demonstrate that from a mechanical device can amplify a noise signal and this can be used for energy harvesting and subsequently be useful in the load of electronic devices or similar processes.

**TABLE 3. Total voltage of Helmholtz resonator array.**

Resonator	$V_0(t)$	$V_f(t)$
	[V]	[V]
HR01	0.0083	0.114
HR02	0.0083	0.196
HR03	0.0083	0.171
HR11	0.0083	0.100
HR12	0.0083	0.514
HR13	0.0083	0.118
	$V_{Tf}(t)$	<b>1.213</b>

Similarly, as shown in Tab. 2, it is shown how it is possible to obtain higher voltage levels at the output of a mechanical device with respect to the input voltage. It should be mentioned that although the total voltage obtained seems to be small, this only represents a sample taken at an instant of time, if an acoustic signal were continuously incident, we would observe a constant voltage level relative to the 1.213 [V] obtained with the resonator system. From the voltage obtained from the system, Table 4 shows the comparison of the harvested voltage of the energy harvesting system proposed in this work with respect to other developed systems. Table 4 shows the output voltages ( $V_{out}$ ), the acoustic source, and the sound intensity level in dB used in each of the systems.

**TABLE 4. Comparison of energy harvesting of different acoustic systems.**

Acoustic source	$V_{out}$	Reference
	[V]	
Sound (110 dB)	15.680	Li <i>et al.</i> [5]
Sound (130 dB)	0.460	Izhar <i>et al.</i> [15]
Air flow	16.000	Li <i>et al.</i> [16]
Sound (98 dB)	0.920	Pillai <i>et al.</i> [17]
Sound (100 dB)	1.480	Li <i>et al.</i> [18]
Sound (90 dB)	1.213	System proposed

Table 4 shows how the proposed system is within the voltage ranges obtained by other systems. It should be mentioned that the difference in voltages that exists between

the different systems is due to different factors, among them, the level of sound intensity used, the type of acoustic source, the dimensions, and materials used for the development of each of the systems and the initial conditions established for each experiment carried out by the authors. Considering all these factors, Table 4 shows that the proposed system is competent in the voltage harvesting when it is compared against other systems. It is still necessary to consider the energy losses that will be generated at the time of introducing the PZTs inside the proposed resonator system and the net harvested voltage to make a comparison again with the different energy harvesting systems shown in Table 4.

## 6. CONCLUSIONS

The proposed resonator system is a practical method for the amplification of mechanical energy from an acoustic noise source. The system is based on a 2×3 array of Helmholtz resonators which has an operating frequency around 500 Hz. The modeling, design and implementation of the resonator system was performed starting from the resonance frequency of 500 Hz, which was considered from the resonance frequency of a piezoelectric transducer specifically used for energy harvesting and thus obtaining the appropriate dimensions for the construction of the six resonators. With the information obtained from the modeling of the resonators, the total gain of the system was calculated and simulated. On the other hand, based on the proposed experimental set up, the real gain of the resonator array was measured, this gain was established at a value of 114.80. In the same way that the real gain of the system was measured, the voltage delivered by the resonators system was measured, this voltage was established in a value of 1.213 V. When the calculation, the simulation, and the real value of the amplification factor are compared, it was possible to conclude that the resonator system will deliver a gain value lower than the gain obtained theoretically and by simulation methods. It is worth noting that the acoustic decoupling produced by the radiation angle between the acoustic source and each resonator cause energy losses in the system. Additionally note that the resonator system, being a fully mechanical device, is a viable method for use in the process of energy harvesting from environmental noise. Having said the above, it remains to emphasize that there is still a long way of experimental tests, where the measurement of energy harvesting with the use of piezoelectric devices under controlled conditions and real conditions, as well as its subsequent use in the loading of electronic devices or specific processes that can use this kind of energy.







## REFERENCES

- [1]. RA. Ilas, P. Ralon, A. Rodríguez, M. Taylor, Renewable power generation costs in 2017, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, 2018.
- [2]. Y. Wang, X. Zhu, T. Zhang, S. Bano, H. Pan, L. Qi, Z. Zhang, Y. Yuan, A renewable low-frequency acoustic energy harvesting noise barrier for high-speed railways using a Helmholtz resonator and a PVDFilm, *Applied Energy*, (2018), 61. doi:10.1016/j.apenergy.2018.08.539.080.
- [3]. A. Ballato, Piezoelectricity: history and new thrusts, in: *IEEE Ultrasonics Symposium. Proceedings, IEEE*, 1996. doi:10.1109/ultsym.542.1996.584046.
- [4]. S. Priya, Advances in energy harvesting using low profile piezoelectric transducers, *Journal of Electroceramics* 19 (1) (2007) 167-184. doi:10.1007/s10832-007-9043-4.
- [5]. B. Li, A. J. Laviage, J. H. You, Y.-J. Kim, Harvesting low-frequency acoustic energy using quarter-wavelength straight-tube acoustic resonator, *Applied Acoustics*(2013).doi:10.1016/j.apacoust.2013.04.011
- [6]. L. H. Fang, S. I. S. Hassan, R. A. Rahim, M. Isa, B. bin Ismail, Exploring piezoelectric for sound wave as energy harvester, *Energy Procedia* (2017). doi:10.1016/j.egypro.2017.03.341.
- [7]. L. H. Fang, S. I. S. Hassan, R. A. Rahim, M. Isa, B. bin Ismail, Characterization of different dimension piezoelectric transducer for sound wave energy harvesting, *Energy Procedia* (2017). doi:10.1016/j.egypro.2017.03.398.
- [8]. F. Mir, M. Saadatzi, R. U. Ahmed, S. Banerjee, Acoustoelastic MetaWall noise barriers for industrial application with simultaneous energy harvesting capability, *Applied Acoustics* 139 (2018) 282-292. doi:10.1016/j.apacoust.2018.04.029
- [9]. Zhou ZY, Qin WY, Zhu P. Harvesting acoustic energy by coherence resonance of a bi-stable piezoelectric harvester. *Energy* 2017;126:527-34. doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.062
- [10]. Liu F, Phipps A, Horowitz S, Ngo K, Cattafesta L, Nishida T, et al. Acoustic energy harvesting using an electromechanical Helmholtz resonator. *J Acoust Soc Am*. 2008. doi.org/10.1121/1.2839000.
- [11]. Yuan M, Cao ZP, Luo J, Zhang JY, Chang C. An efficient low-frequency acoustic energy harvester. *Sensor Actuat A-Phys* 2017. doi.org/10.1016/j.sna.2017.07.051
- [12]. Noh S, Lee H, Choi B. A study on the acoustic energy harvesting with Helmholtz resonator and piezoelectric cantilevers. *Int J Precis Eng Man* 2013;14(9):1629-35. doi.org/10.1007/s12541-013-0220-x
- [13]. Zhipeng Li, Huajie Zou, Jinghao Li, Hejuan Chen, Research progress of cavity-based acoustic energy harvester, *Journal of Vibroengineering, Journal of Vibroengineering* (2021),doi.org/10.21595/jve.2021.22057.
- [14]. David T. Blackstock. *Fundamentals of physical acoustics*. Acoustical Society of America, 2001, ISBN: 978-0471319795.
- [15]. Izhar and F. U. Khan, "Three degree of freedom acoustic energy harvester using improved Helmholtz resonator," *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, Vol. 19, No. 1, pp. 143-154, Jan. 2018, doi.org/10.1007/s12541-018-0017-z
- [16]. Z. Li, J. Li, and H. Chen, "Experimental research on excitation condition and performance of airflow-induced acoustic piezoelectric generator," *Micromachines*, Vol. 11, No. 10, p. 913, Sep. 2020, doi.org/10.3390/mi11100913
- [17]. M. A. Pillai and D. Ezhilarasi, "Improved acoustic energy harvester using tapered neck Helmholtz resonator and piezoelectric cantilever undergoing concurrent bending and twisting," *Procedia Engineering*, Vol. 144, pp. 674-681, 2016, doi.org/10.1016/j.proeng.2016.05.065
- [18]. B. Li, A. J. Laviage, J. H. You, and Y.-J. Kim, "Harvesting low-frequency acoustic energy using quarter-wavelength straight-tube acoustic resonator," *Applied Acoustics*, Vol. 74, No. 11, pp. 1271-1278, Nov. 2013, doi.org/10.1016/j.apacoust.2013.04.015

**Daniel Aguilar-Torres.** Was born in Mexico City in 1991. Since 2016, he is an Electronics and Communications Engineer with specialization in acoustics from Instituto Politécnico Nacional (IPN). In 2019, he received the Master of Science in Engineering degree in Microelectronics from the Sección de Estudios de Posgrado e Investigación in ESIME-Culhuacan of the Instituto Politécnico Nacional (IPN). He is currently a student of the PhD in Energy graduate program in the Sección de Estudios de Posgrado e Investigación in ESIME-Culhuacan of the Instituto Politécnico Nacional (IPN). His research interests include dynamic systems, ultrasound-assisted dehydration, acoustic levitation systems, energy harvesting from environmental noise, classical control systems, wave propagation analysis in different media, ambient noise analysis, development of high intensity focused ultrasound devices, and improving energy efficiency in ultrasonic devices.





**Omar Jiménez-Ramírez.** Currently works as a researcher at IPN and, since 2009, he is a professor in the following postgraduate programs: M.Sc.



in Microelectronics Engineering, M.Sc. in Energy Systems and Ph.D. in Energy. He is a Communications and Electronics Engineer (1992) by the Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (ESIME Zacatenco) at Instituto Politécnico Nacional (IPN-México). He has a M.Sc. in Microelectronics Engineering (2003) and Ph.D. (2007) from ESIME Culhuacán. His areas of interest are time delay controls systems, linear control, dynamic systems analysis, and mathematical models of nonlinear systems applied

to batteries and their simulation. Full-time professor at the Instituto Politécnico Nacional (ESIME UC) since 1992. Professor at the Escuela Militar de Ingenieros from 2000 to 2003. He is a member of the Mexican Energy Society.



**Rubén Vázquez-Medina.** Was born in Mexico City in 1966. Since 1989, he is an Electronics Engineer from Universidad Autónoma Metropolitana (UAM). In 1993, he received the M.Sc. in Science degree about Electric Communications Engineering by the Centro de Investigación y Estudios Avanzados of the Instituto Politécnico Nacional (IPN). In 2008, he received the Ph.D. degree by the UAM. In 2011-2012, he conducted a research stay at the Centro de Física

Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) in the Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) Campus Juriquilla. He is currently Professor at the Centro de Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA) Campus Querétaro in the IPN. From 2006 to 2015 he was an invited teacher at the Security Information Master of the Centro de Estudios Superiores Navales (CESNAV), belonging to the Secretaría de Marina Armada de México (SEMAR). He is a member of the Editorial Board and Reviewer of the “IEEE Journal of Latin America” and “Energy: Science, Technology and Management”. His research interests include dynamical systems, bio-inspired systems, chaotic cryptography, steganography, digital forensics, information security, energy sustainability, batteries, and energy harvesting by environmental noise.





## La transición energética y las empresas petroleras: el caso de ecopetrol, petrobras, EXXON, SHELL y PEMEX

DANIEL ROMO RICO<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>ESIA Ticomán, IPN, Av. Ticomán 600, Col. San José Ticomán, Cd México, 07340, México;

\*[dromor@ipn.mx](mailto:dromor@ipn.mx).

Este trabajo fue financiado con recursos de un Proyecto de Investigación por el Instituto Politécnico Nacional

### RESUMEN

Los cambios y procesos impulsados en el sector energético internacional han motivado reacciones de los distintos agentes económicos, en virtud de las implicaciones que originan. Tal es el caso de la industria petrolera que se vería afectada de cumplirse los pronósticos respecto al desplazamiento del petróleo como fuente de energía primaria hacia el año 2050. En este trabajo se analiza la condición en que las empresas Ecopetrol, Petrobras, Exxon, Shell y Pemex se han desempeñado con el objeto de identificar sus condiciones para adaptarse al proceso de cambio en el sector energético global. La metodología base del análisis es el estudio de los modelos de negocio. Se concluye que las empresas petroleras continuarán basando su crecimiento en las actividades tradicionales, siendo las compañías privadas las que mayores acciones instrumenten en esta década para transitar hacia el negocio de las fuentes renovables.

**PALABRAS CLAVE:** Energía, petróleo, empresas petroleras, transición energética, renovables..

### 1. INTRODUCCIÓN

El sector energético a nivel global se ha orientado paulatinamente hacia un proceso de transición, impulsado por las políticas pro-ambientalistas que promueven el uso de fuentes renovables y la conservación de la naturaleza, así como la posibilidad de operar nuevos negocios. La aceptación no unánime de la problemática de origen antropogénico ha originado que algunos gobiernos adopten compromisos de distinta magnitud o que otros los ignoren. Ejemplo de ello son los asumidos en el Protocolo de Kioto y sus acciones para neutralizar el cambio climático, como se

suscribió en el Acuerdo de París en 2016. También se identifican iniciativas nacionales, principalmente las más desarrolladas -como Europa-, a fin de alcanzar su seguridad energética, mediante el fomento de la diversificación de fuentes de suministro, y en particular el uso de las renovables.

En ese contexto, se han instrumentado acciones para alentar la transición energética, que es resultado de factores tecnológicos y la combinación de cambios económicos, políticos, institucionales y socioculturales [1]. Estas políticas han llevado a las principales instituciones internacionales y empresas petroleras a prever escenarios contrastantes, por el grado de optimismo o pesimismo sobre la participación de las fuentes renovables y descarbonización de la economía. En la mayoría de los escenarios, el factor común ha sido una caída en la penetración del petróleo como fuente de energía primaria hacia las siguientes décadas.

De confirmarse tales escenarios, ello impactará directamente la perspectiva sobre el desarrollo de la industria petrolera, que es una actividad compleja que demanda elevados niveles de experiencia, conocimiento, tecnología e infraestructura para su desarrollo, pero además conlleva plazos largos de retorno de inversión en prácticamente toda la cadena de valor. Está sujeta a un sinnúmero de factores de influencia ligados a aspectos económicos, sociales y políticos en donde participan compañías de distinta tamaño, de carácter público y/o privado, nacionales e internacionales, integradas o especializadas y con distinto grado de dominio sobre sus mercados. Además, la industria petrolera es fuente de generación de negocios, bien alineados al lucro o hacia temas como la creación de valor o la responsabilidad social [2], entre otros. ¿Cómo están desempeñándose algunas empresas petroleras para enfrentar estas macrotendencias en el sector energético global? es la pregunta de investigación que se origina de este documento.





Cada empresa debe aplicar las mejores estrategias para permanecer en el mercado, bien sea en las actividades de Upstream, Downstream o Midstream o en su conjunto. Ejemplo de ello son las denominadas *International Oil Companies* (IOC), -que controlaban la industria petrolera global hasta inicios de los setenta, pero después tuvieron que modificar sus modelos de negocio ante las condiciones que impulsaron nuevos participantes, como las naciones agrupadas en la OPEP [3].

En este contexto, las compañías petroleras han planteado su objetivo continuar sus operaciones sustantivas o transitar hacia nuevos negocios, incorporando temas de responsabilidad social y actividades relativas al proceso de transición energética. Así, se ha establecido que las estrategias utilizadas surgen de la necesidad de las OIC de adoptar los temas de sustentabilidad no como un elemento de estrategia, sino como parte de su operación, minimizando las externalidades negativas. Son contempladas como un elemento de su encuadre de estrategia sobre los temas de responsabilidad social y su credibilidad [5]. La velocidad de cambio de las estrategias de las OIC está determinada por su tolerancia al riesgo; la robustez de su situación financiera; su experiencia en ingeniería y en gestión de proyectos; su diversificación geográfica y relación con los gobiernos en donde operan, así como su perfil de estrategia de fusiones y adquisiciones [6].

En el caso de la adopción de las estrategias ligadas hacia la transición energética, se han identificado cuatro tipos de estudios que concluyen las razones por las que las petroleras privadas pueden virar hacia el negocio de las fuentes renovables: el éxito relativo de invertir en modelos emergentes; el cumplimiento de las políticas públicas, como la seguridad energética; el explorar el potencial de negocio de las inversiones en renovables, que no pueden ser ignorados por las petroleras y el adaptar su modelo de negocio a los cambios en el entorno [7].

En el caso de las naciones petroleras se plantea la necesidad de aumentar sus capacidades económicas para impulsar proyectos nacionales de energía renovable [8].

Vale resaltar que cualquier estrategia que busque el impulso de las fuentes renovables y protección del medio ambiente, debe considerar los retos de creación de infraestructura adicional, los costos hundidos correspondientes, los de oportunidad de desplazar la infraestructura operativa existente, los asociados a la velocidad de cambio tecnológico o recibir el impacto financiero de los costos de financiamiento, entre otros.

## 2. METODOLOGÍA

El fundamento de este trabajo parte de la aceptación generalizada de instituciones (Agencia Internacional de

Energía, World Energy Council y la Energy Information Administration, y de empresas petroleras (BP, Shell y Exxon) de que el petróleo será desplazado en las próximas décadas como fuente de generación primaria; de la disminución en los costos de generación con base en las fuentes alternas; la necesidad de limitar las emisiones de gases efecto invernadero (GEI) y el fomento a la preservación de la naturaleza.

El identificar la contribución de los distintos agentes económicos a este proceso es fundamental, sobre todo si parte de los principales actores del mercado. En este trabajo se estudia a las petroleras Exxon Mobil y Royal Dutch Shell y de Ecopetrol, Petrobras y Pemex. Las primeras son dos de las más importantes petroleras a nivel internacional y parte de las denominadas *Oil Majors*. Las segundas representan prioritariamente los intereses de gobiernos nacionales.

La herramienta base de análisis son sus modelos de negocios y las acciones que han emprendido -y logrado- para avanzar en el proceso de transición energética. Se da prioridad al análisis de su condición financiera y estratégica.

## 3. DISCUSIÓN

Las empresas petroleras enfrentan distintos retos. La necesidad de alinearse a sus principios definidos en su marco de referencia estratégico les obliga a coincidir en distinto grado con las políticas públicas, las cuales pueden ser no consistentes en el largo plazo, bien por presiones sociales, las posiciones políticas contrastantes o por los cambios tecnológicos y económicos. Los casos en estudio contemplan un contraste de empresas públicas, privadas y mixtas.

*Ecopetrol* es fundada en 1951 con carácter de empresa pública a partir de 2007 en la bolsa de Bogotá y en Estados Unidos. La base de sus operaciones se centra en Colombia y está dirigida a la explotación de petróleo, y en menor medida de gas natural y producción de derivados, que se complementan con actividades aisladas de petroquímica, producción de biodiésel, electricidad y el transporte y distribución de petrolíferos. Su estrategia de internacionalización se apoya en la exportación de crudo y algunos productos derivados, así como en la utilización de asociaciones de inversión y actividades de sus subsidiarias. La mitad de sus ingresos totales provienen del exterior.

Por su carácter monopólico por varios años, su experiencia acumulada y su calidad de empresa estatal, Ecopetrol ha construido capacidades en las distintas regiones petroleras de Colombia, que son base de su liderazgo, el cual ha complementado con la participación de empresas privadas. Los cambios de gobierno y de administraciones de la empresa le han originado ineficiencias, prácticas de corrupción e inseguridad e impedido establecer una estrategia de negocio consistente de largo plazo.







Enfrenta distintos retos, entre los que destacan: Proteger e incorporar reservas de hidrocarburos: abatir sus costos de producción de hidrocarburos; elevar la eficiencia operativa en sus refinerías e infraestructura de Midstream; mejorar su gobierno corporativo y toma de decisiones, así como reducir sus vulnerabilidades a riesgos originados por terceros, por la política petrolera nacional, entre otros.

Es una empresa vulnerable a precios bajos del petróleo, pues además de influir sobre su rentabilidad, tiende a elevar su apalancamiento y a enfrentar problemas de liquidez, lo que a su vez afecta su programas de inversión. En particular, esto se ha agravado con la pandemia desde el año 2020. Tiene una carga fiscal no gravosa, que también está en función de los precios del petróleo. Su capacidad de restitución de reservas de hidrocarburos no se ha podido recuperarse desde los niveles previos a 2014, ni tampoco sus niveles de producción de petróleo y gas natural. Su capacidad de refinación se ha elevado particularmente en 2020, no obstante, el volumen de crudo procesado está por niveles de 2013. Lo anterior, es un argumento para concentrarse más en las actividades de exploración y explotación de hidrocarburos, y por supuesto en mejorar sus actividades de refinación. Ello en un contexto en el que sus niveles de inversión se han reducido en el segundo lustro de esta década en comparación con el primero (figura 1)

En materia de fuentes alternas, la petrolera colombiana ha iniciado proyectos fotovoltaicos en asociaciones público-privadas, por lo que acumulará ocho a fines del 2021 [9], y ha anunciado una política de diversificación al negocio de bajas emisiones de CO<sub>2</sub>, así como el logro de algunos objetivos de descarbonización. Al 2050, Ecopetrol planea lograr cero emisiones netas de carbono reducir en 50% las emisiones totales.

En resumen, se prevé que las acciones para incursionar en actividades relativas a fuentes limpias estarán acotadas, dada la necesidad de mejorar su enfoque hacia las sustantivas.

*Petrobras* es una empresa brasileña de capital mixto de carácter multinacional que data de los años cincuenta del siglo pasado. Su modelo de negocio se enfoca a operar en toda la cadena de valor con preponderancia en la exploración y explotación de petróleo, particularmente en Brasil, en los campos de aguas profundas y convencionales. Mantiene notable presencia en la elaboración de refinados y gas natural, su transporte y comercialización; en la de fertilizantes que son suministrados al sector agrícola; ha incursionado en el mercado de la electricidad generada en mayor parte por centrales hidroeléctricas, por algunas termoeléctricas y pocas plantas eólicas, y mantiene presencia en la elaboración de biocombustibles, fundamentalmente con base en la caña de azúcar. Su estrategia de negocio descansa en siete compañías subsidiarias y en el soporte tecnológico del CENPES, cuyos productos tecnológicos apoyan sus

operaciones y han sido elemento de negociación en su internacionalización. Tiene activos en 16 naciones y un notable liderazgo en Sudamérica a través de sus operaciones en la industria de refinación y de gas natural, en particular a través de sus estaciones de servicio e infraestructura de transporte.

Es una compañía polémica respecto al manejo del medio ambiente, pues si bien impulsa la producción de bioetanol, sus operaciones en la región del Amazonas han sido cuestionadas por su contaminación y afectación a la naturaleza, a lo que se adicionan a los accidentes operativos enfrentados. Ha instrumentado un conjunto de iniciativas para minimizar las emisiones de GEI, a través de la captura y almacenaje de carbono, la inversión en una planta fotovoltaica, en energía eólicas (4 granjas) y en las dos hidroeléctricas de pequeña escala que posee, pero sobre todo ha sido una compañía que ha impulsado la producción de biocombustibles [10].

Los ingresos de Petrobras se han centrado en el segmento de Upstream, lo que la hace vulnerable al nivel en los precios del petróleo. La contribución de los ingresos por operaciones internacionales es de alrededor de un 30% del total. Aunque el modelo de negocio adoptado le ha dado margen para operar bajo criterios de eficiencia, enfrenta retos importantes para continuar abatiendo sus costos de producción en aguas profundas y optimizar sus cadenas de distribución, así como neutralizar los efectos adversos derivados de las etapas de precios bajos del petróleo, el peso de su deuda y la carga de su costo financiero, así como de las prácticas de corrupción e afectaciones en la toma de decisión derivado de la influencia de grupos de interés político, que han minado la rentabilidad de la compañía.

El incremento en su producción de petróleo se ha sustentado en el abatimiento de sus reservas que han caído en más de 40% desde los niveles máximos de 2010. Similar situación acontece con el gas natural, que detuvo su crecimiento en 2020, pero no la caída de las reservas. La compañía inició un proceso de desinversión como medida para aliviar su situación financiera, que se enfrentó aumentos en su apalancamiento, problemas de liquidez y disminución en sus niveles de rentabilidad. Los problemas financieros han originado, incluso, disminuir su ritmo de inversiones de manera importante (figura 1)

En resumen, ante los retos que enfrenta Petrobras para continuar manteniendo su plataforma de producción, principalmente en los campos pre-Salt, deberá continuar centrando su atención en la exploración y explotación de hidrocarburos, por lo que sus acciones para profundizar en el negocio de las fuentes renovables no serán de gran calado, al menos en lo que resta del decenio.

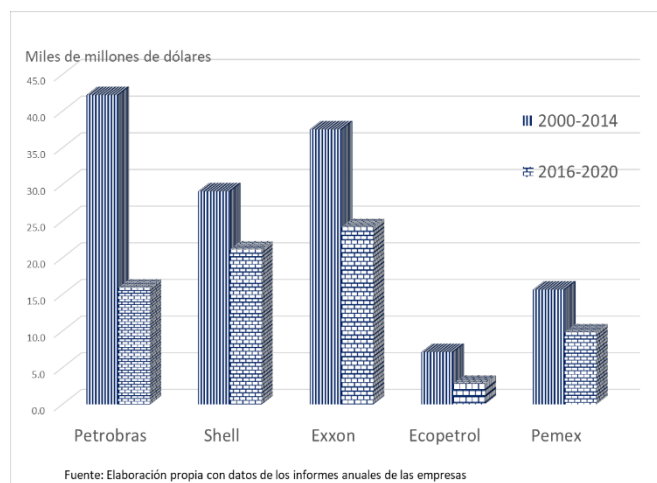
*Exxon* es una empresa multinacional privada estadounidense con gran experiencia. Además de ser uno de los pilares de la







*Standard Oil*, ha crecido gracias a la adquisición y fusión de varias petroleras, tales como Mobil y Esso, entre otras. Su modelo de negocios se centra a lo largo de toda la cadena de valor de la industria petrolera, pero también realiza negocios en materia de química y ligados al uso de las fuentes renovables.



**FIGURA 1. Gasto de Capital de Petrobras, Shell, Exxon, Ecopetrol, Pemex.**

La preponderancia de sus operaciones se concentra en el negocio del Downstream, que agrupa alrededor del 80% de sus ingresos y en donde comercializa marcas de prestigio como Exxon, Esso, Mobil y Synergy. Tiene presencia en la explotación de hidrocarburos, que se apoya en una base sólida de reservas acumuladas a nivel global. Aunque, participa en la extracción de hidrocarburos en campos convencionales, ha logrado avances significativos en la operación en aguas profundas, explotación de campos de lutitas y otros no convencionales, como bitumen. Cuenta con liderazgo en el negocio de la química, que incluye una gama de productos petroquímicos, lubricantes sintéticos, entre otros. Mantiene una estrategia de negocio apoyada en asociaciones con otras petroleras [11].

Exxon es una compañía que no ha tenido la capacidad de restituir sus reservas, aunque ha recuperado los niveles de producción de crudo de finales de la década anterior. Esto contrasta con la menor producción de gas natural. A pesar de su relevancia en el negocio comercial de la refinación, se ha reducido su penetración en las actividades productivas.

En general, ha mantenido una base financiera sólida tanto en términos de flujo de efectivo como de utilidades, situación que se revirtió parcialmente con la pandemia, cuando reportó pérdidas. Desde mediados de la década ha enfrentado algunas presiones sobre su nivel de liquidez, no obstante, registra un buen nivel de capitalización y bajo apalancamiento -vs relación a la industria petrolera-. No

obstante, también ha mostrado menores niveles de inversión en la segunda mitad de la década con relación al primer quinquenio (figura 1).

En ese contexto, su capacidad de penetración en el mercado de fuentes renovables puede tener un mayor potencial, sin embargo cuenta con las siguientes restricciones: El volumen de activos fijos acumulados en el negocio de la industria petrolera a nivel global; su apuesta por continuar alentando el uso combustibles derivados del petróleo limpios, así como por el notable peso económico y político que ha acumulado la petrolera, tanto en Estados Unidos como en varias naciones industrializadas y particularmente en las que están en desarrollo.

Así, Exxon continuará destinando recursos a la IDT a través de sus centros de investigación en el mundo y por los acuerdos que ha cerrado con universidades y centros de investigación. Planea ser un jugador relevante en el desarrollo de tecnologías de energía limpia a través de sus negocios en biocombustibles, desperdicios agrícolas y para atrapar e inyectar gases de efecto invernadero, en particular bióxido de carbono. De la misma manera, se está orientando a la investigación sobre el uso del hidrógeno, generación de poder y nuevos materiales, pero también al impulso de la eficiencia y utilización de combustibles limpios. Aunque, los accidentes originados y algunas de sus prácticas operativas han creado una imagen complicada en el tema de responsabilidad social, la compañía ha implementado políticas para fortalecerse en esos temas.

*Royal Dutch Shell* es una petrolera privada multinacional angloholandesa fundada a inicios del siglo pasado. Está verticalmente integrada a lo largo de la cadena de valor de la industria petrolera, pero también opera actividades de la petroquímica, generación de potencia. En energías renovables, ha incursionado en energía eólica costa afuera y biocombustibles en el sector transportes, en donde ha realizado inversiones para la carga de los autos eléctricos. Además, ha canalizado recursos al impulso del hidrógeno. Mantiene relevante presencia en el transporte y comercialización de hidrocarburos a nivel global, particularmente en el negocio del gas natural y sus actividades ligadas; licuefacción, deslicuefacción, transporte -sobre todo marítimo-, almacenamiento y distribución.

La preponderancia de sus operaciones está en el mercado de los productos derivados del petróleo, que promedió dos terceras partes de sus ingresos entre 2018 y 2020, que es apoyada en gran medida por las operaciones de Upstream y base para el procesamiento y Midstream del gas natural. Sus operaciones son realizadas en 70 naciones y han cobrado relevancia en Asia Pacífico, Estados Unidos y Latinoamérica, a costa de reducirlas en Europa.

Sus actividades de IDT se realizan en distintas sedes a nivel global en temas operativos petroleros, pero también de





atención al cambio climático y la eficiencia en el uso de los hidrocarburos.

Una de sus estrategias de crecimiento ha sido el realizar asociaciones con compañías de la industria petrolera, a través de adquisición de empresas y *Joint Ventures*, e incluso ha impulsado la inversión en *Start-Ups* en energía e innovación, a través de las cuales amplía su espectro de acciones en fuentes renovables. Entre los proyectos más relevantes se ubican el producir una fuente de luz segura e ilimitada para las personas que viven fuera de la red de energía con la empresa Gravity Light; con Capture Mobility en la creación de una turbina eólica que cosecha energía a partir del tráfico en carreteras; con Pavegen en la conversión de losetas que generan electricidad al caminar; con Bio-bean en el reciclaje de desechos de café en productos de biomasa de carbono neutro, en proyectos de secuestro y almacenamiento de carbono en Australia y en Canadá. Recientemente anunció el programa Powering Progress, que corresponde a su escenario más optimista en pro del medio ambiente denominado Sky 1.5. Aquí, planteó reducir la intensidad de carbono en sus productos a la venta respecto al año 2016 de entre 6 y 8% para 2023, 20% en 2030, 45% para 2035 y 100% para 2050 [12]

La base de su negocio se centra en las actividades de Downstream que representan más de tres cuartas partes de sus ingresos, por lo que son sujetas a distintos riesgos, entre los que destacan la volatilidad en los precios del petróleo. Derivado de lo anterior, ha enfrentado un deterioro financiero impulsado por la pandemia, que la llevó a reportar pérdidas en 2020 y afectaciones en sus flujos de efectivo y nivel de inversiones. Sin embargo, registra un adecuado nivel de liquidez, de apalancamiento (vs la industria petrolera) [13]. Hasta 2019 había fortalecido su nivel de capitalización, la cual se afectó regresando a niveles de inicios de la década. Sin embargo, continúa siendo favorable. Al igual que las otras petroleras, sus niveles de inversión se han deteriorado en la segunda mitad de la década.

Las políticas energéticas en la Unión Europea, de apoyo al uso de fuentes renovables, han obligado a la compañía a migrar más activamente hacia ese negocio. Es de las compañías que puede contar con la capacidad financiera para continuar avanzando en ese sentido. Pero, al igual que otras petroleras mantiene un acervo relevante de activos en la industria petrolera que difícilmente podría desincorporar, sobre todo en áreas en donde la compañía es líder como en el grado de integración de la cadena de valor en la industria o en actividades particulares como la explotación de aguas profundas, extracción de bitumen y la manufactura de crudo sintético.

Pemex es una empresa estatal mexicana que se orienta a realizar operaciones a lo largo de la cadena de valor de la industria. La base de su negocio se centra en las actividades

de explotación de petróleo y gas natural en campos convencionales, y en particular en aguas someras, así como en la elaboración y comercialización de derivados del petróleo.

La base de su modelo de negocio da prioridad a las operaciones en México, aunque también depende de la venta de petróleo crudo, importaciones de derivados ligeros, gas natural.

Aunque opera a lo largo de toda la cadena de valor de la industria petrolera, ha enfrentado serios problemas operativos entre los que destacan: dificultades para evitar la pérdida de reservas de hidrocarburos y la pérdida de su volumen de producción, para mantener operando su capacidad de refinación, optimizar su infraestructura de transporte, almacenamiento y distribución y su penetración en el mercado de petroquímicos [14]. A ello, se le suman los efectos de la Reforma Energética de 2013 que resultaron en la pérdida de mercado en distintas actividades, como la distribución e importación de gasolinas.

En su calidad de empresa estatal, ha sido sujeta a los efectos de la política económica de los gobiernos en turno, que han contemplado: regímenes fiscales adversos, políticas públicas de minar el carácter monopolístico de la petrolera; dependencia financiera y de gestión del gobierno en turno e influencia de grupos de interés, que no corresponden con el desarrollo de la compañía, entre otros.

Su situación financiera se ha deteriorado de manera notable en los últimos años, agudizada por la bajas en los precios del petróleo. Registra presiones de liquidez, elevado apalancamiento, nula rentabilidad -aunque preserva un nivel competitivo de utilidades antes de impuestos-. Aún a pesar de los apoyos gubernamentales en materia de capitalización y disminución de impuestos de los últimos años, la compañía tiene el reto de centrarse en sus actividades sustantivas, particularmente en exploración y explotación de hidrocarburos y en la refinación, en donde se ha centrado la política petrolera pública del gobierno en turno. La complicada situación financiera se ha agudizado con la degradación de su calificación crediticia, lo que ha originado instrumentar una política de bajo endeudamiento, lo que ha impactado negativamente el nivel de sus inversiones [15].

Derivado de lo anterior, se vislumbran pocas posibilidades para que la petrolera estatal mexicana incursione en el negocio de las fuentes renovables, aunque continuara enfocándose al fomento de los temas de responsabilidad social.

## 4. RESULTADOS

Los modelos de negocios utilizados en la industria por las petroleras en estudio son contrastantes, por una serie de factores y condiciones enfrentadas por las empresas, entre los que destacan los siguientes:





- Las Exxon y Royal Dutch Shell concentran buena parte de su actividad en las actividades Downstream, lo que les permite integrar su cadenas de valor y obtener ventajas en materia de eficiencia y de la utilización de su infraestructura. No obstante, continúan invirtiendo en las actividades más complejas de producción de hidrocarburos, ejemplo aguas profundas, campos de lutitas y arenas bituminosas.
- Aunque para todas las compañías analizadas existen afectaciones ante la baja en los precios del petróleo crudo, las más significativas son para las petroleras nacionales. En particular, Pemex y Ecopetrol muestran una mayor vulnerabilidad que el resto de las compañías bajo análisis, derivado del entorno enfrentado en sus países y de las políticas públicas aplicadas.
- La inherencia de los gobiernos en las compañías petroleras públicas ha sido negativa, por la inherencia de intereses políticos, las prácticas de corrupción y sus efectos sobre la ineficiencia. La base de sus operaciones continúa siendo la extracción de petróleo, destacándose Petrobras que ha acumulado alta especialidad en campos salinos en aguas profundas.
- A excepción de algunos proyectos de cogeneración en Pemex, el resto de las petroleras analizadas han estado incursionado en la explotación de fuentes alternas de energía, como el biodiesel o la generación de electricidad. Un factor crítico de diferencia es la cantidad de recursos canalizados a la IDT y los resultados obtenidos. Shell y Exxon han logrado avances significativos en el manejo del CO<sub>2</sub> y en la eficiencia en el consumo de derivados de petróleo en el transporte.
- En general, las petroleras Shell y Exxon cuentan con una base financiera más sólida para ampliar sus operaciones en el negocio de fuentes renovables. Petrobras tiene el potencial para mantener su penetración, aunque se encuentra en una etapa de reestructuración enfocada a fortalecer su situación financiera. Ecopetrol y Pemex tienen el reto de fortalecer sus balances con base en mejores resultados operativos, por lo que enfrentan limitaciones sustantivas para avanzar en el fomento de las fuentes no convencionales.

Ante las iniciativas de transición energética global, la conducta de las empresas petroleras en estudio con lleva a vislumbrar las siguientes tendencias: Shell es la petrolera que mayores acciones ha impulsado para transitar hacia una economía más sustentable, no obstante, la penetración de sus inversiones e ingresos en el total es limitada; Exxon da prioridad a sus negocios tradicionales, empero encabeza iniciativas para mejorar la eficiencia de los derivados del

petróleo, limitar las afectaciones de las emisiones de CO<sub>2</sub>, y en menor profundidad alienta alternativas en fuentes renovables; la condición financiera de Pemex y Ecopetrol limita su capacidad para fortalecer sus operaciones base, por lo que se enfocan de manera marginal a utilizar cogeneración en el primer caso, y energía solar y biocombustibles en el segundo; Petrobras concentra una mayor parte de operaciones en el segmento de renovables, particularmente en biocombustibles e hidroeléctricas, pero su modelo de negocio seguirá dependiendo de la industria petrolera, toda vez que requiere será una condición para mantener su liderazgo en campos pre Salt en aguas profundas y en las operaciones en Sudamérica.

## 5. CONCLUSIONES

No se prevén cambios estructurales en los modelos de negocio de las petroleras en estudio, al menos en una década. Las implicaciones del efecto de la pandemia en sus resultados financieros impactaron sus balances y las obligaron a centrarse en sus operaciones centrales petroleras. Empero, Shell y Exxon lideraran las iniciativas en materia de transición energética. En particular Shell, estará más expuesta a incursionar en fuentes renovables ante los lineamientos de las políticas públicas europeas, y las que ha anunciado el gobierno estadounidense, que también podrían impactar algunas decisiones de Exxon. En cambio, Pemex, Ecopetrol y Petrobras continuarán centrándose en sus negocios tradicionales abordando temas sobre responsabilidad social, con proyectos aislados en materia de renovables. La primera y la segunda lo harán con mayor relevancia, debido a su compleja situación financiera. La tercera continuará fomentando el uso de los biocombustibles, pero tendrá como límite las áreas cosechables, en donde se presenta la amenaza sobre la reserva ecológica amazónica.

## AGRADECIMIENTOS

El autor agradece al Instituto Politécnico Nacional por el apoyo recibido a través del proyecto de investigación 20210572.

## REFERENCIAS

- [1]. Yun P, Jia L. y JieXin Y., *International Oil Companies' Low-Carbon Strategies: Confronting the Challenges and Opportunities of Global Energy*





- Transition*, Earth and Environmental Science 237 (2019) 042038, 10.1088/1755-1315/237/4/042038.
- [2]. Berkhout F. Marcotullio P. y Hanaoka T., *Understanding Energy Transitions. Sustainability Science*, July 2012, Volume 7, Issue 2. pp.109-111.
- [3]. Shuili Du and Edward T. Vieira Jr; Striving for Legitimacy Through Corporate Social Responsibility: Insights from Oil Companies, *Journal of Business Ethics*, November 2012, Vol. 110, No. 4, Corporate Social Responsibility in Controversial Industry Sectors, pp. 413-427.
- [4]. McWilliams A, Siegel D. Corporate social responsibility: a theory of the firm perspective. *The Academy of Management Review* 26 (1), 2001: 117–127.
- [5]. Graca E., *Strategic decisions of international oil companies: Arctic versus other regions*. *Energy Strategy Reviews* 2: 265-272 (2014).
- [6]. Fattouch B, Poudineh R. y West R., The rise of renewables and energy transition: what adaptation strategy exists for oil companies and oil-exporting countries? *Energy Transitions* (2019) 3:45–58, <https://doi.org/10.1007/s41825-019-00013-x>
- [7]. IRENA, *International Oil Companies and the Energy Transition*. STAFF TECHNICAL PAPER 1 (2021).
- [8]. Ecopetrol, Reporte de métricas de Ecopetrol, 2020, Colombia 2021.
- [9]. Petrobras, F-20 Annual Report, varios años.
- [10]. Exxonmobil, F-10 Annual Report, varios años
- [11]. Shell, Powering Progress Program, February 2021.
- [12]. Shell, F-20 Annual Report, varios años.
- [13]. PEMEX. Plan de Negocios de Petróleos Mexicanos, 2021-2025, (2021).
- [14]. Pemex, F-20 Annual Report, Varios años.



**Dr. Daniel Romo Rico.** Funge Profesor en el Posgrado en ESIA Ticomán, IPN. PhD por la UNAM. M. en I. por la Universidad LaSalle. Especialidad en Finanzas en la Universidad Anáhuac y Licenciado en Economía por la UAM. Ha publicado en *The Journal of Energy and Development*, *Hydrocarbon Processing*, *World Oil*, *Problemas del Desarrollo*, *Economía UNAM* entre otras. Es coautor en Libros editados por la UNAM, UAM, IPN, PEMEX, UNICAR, ed.

Colofón y el IMP y autor de dos libros uno sobre la Banca en México y otro sobre PEMEX. Ha participado en Congresos Nacionales e Internacionales y director de tesis de 50 alumnos de Maestría en temas de la industria petrolera y energía.





## Cinética de hidrodesintegración de fracciones de petróleo: variación del número de lumps

LUIS A. SOTO AZUARA<sup>1</sup>, JOSÉ F. SÁNCHEZ MINERO<sup>2</sup>, IGNACIO ELIZALDE MARTÍNEZ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto Politécnico Nacional, Centro Mexicano para la Producción más Limpia (CMP+L), Av. Acueducto S/N, Colonia Ticomán, 07340, Ciudad de México, México.

<sup>2</sup>Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE), UPALM, 07738, Ciudad de México, México

Luis A. Soto ([Isotoa2000@alumno.ipn.mx](mailto:Isotoa2000@alumno.ipn.mx)); Ignacio Elizalde ([ielizaldem@gmail.com](mailto:ielizaldem@gmail.com))

**PALABRAS CLAVE:** hidrodesintegración, residuales, modelación matemática, cinética, uno a seis lumps.

**RESUMEN** En México, a pesar de contar con vastos recursos petroleros, las tecnologías utilizadas para la refinación son prácticamente desconocidas, incluso para un amplio sector de la comunidad científica. Aunado a ello, se realiza muy poco desarrollo tecnológico y de innovación en estas áreas, provocando con ello una enorme dependencia tecnológica del exterior. Dentro de los procesos de refinación, la hidrodesintegración catalítica es uno de los más importantes para la producción de combustibles a partir de residuales y fracciones pesadas. La química y cinética de las fracciones de petróleo que experimentan hidrodesintegración presentan un reto formidable en su comprensión, misma que es necesaria para la mejor operación de los procesos. Debido a la afinidad entre los hidrocarburos, es posible dividir la amplia variedad de compuestos en fracciones de valor comercial llamados *lumps*, cuya evolución con el tiempo de contacto con catalizadores permite modelar su cinética con diferentes niveles de aproximación. En este trabajo se reporta la realización de la modelación matemática de la cinética de hidrodesintegración de una fracción de petróleo residual utilizando de uno a seis lumps con diferentes rutas de reacción, a 3 niveles de temperatura: 390, 410 y 430° C; así como diferentes valores de LHSV, desde 0.5 hasta 3.0 h<sup>-1</sup>. Los datos de carga y productos de hidrodesintegración catalítica se tomaron de reportes previos. Se pudo observar que el error en general fue menor del 1% para los modelos utilizados. Utilizando sucesivas aproximaciones, en número creciente de *lumps*, no solo se tuvo la ventaja de aproximarse mejor a un modelo más completo, sino se pudo contar con versiones de modelos reducidas que resultan de utilidad para visiones simplificadas de los procesos catalíticos.

### 1. INTRODUCCIÓN

La industria de la refinación permite aprovechar los recursos petroleros que se extraen de yacimientos en tierra y costa afuera mediante su transformación física y química. Los productos de la refinación son materia prima de un sinnúmero de bienes que requiere la sociedad [1]. Entre los productos demandados sobresalen los combustibles para todo tipo de transporte, la generación de electricidad y energéticos para las actividades industriales y comerciales que requieren calor en sus procesos. Los destilados con mayor demanda en México son para transporte; la gasolina y diésel presentan requerimientos que superan los 125 millones y 47 millones de litros diarios, respectivamente [2].

A pesar de contar con reservas importantes de hidrocarburos, la capacidad de refinación mexicana se ha visto rebasada. En la actualidad existen 6 refinerías en territorio mexicano, mismas que están siendo reconfiguradas; existe una refinería más en territorio de Estados Unidos, la cual está próxima a ser propiedad completa de PEMEX y un proyecto de construcción de una nueva refinería con avances de más del 24% [3]. Esta inversión en el sector estratégico de la energía busca elevar los volúmenes de refinación de petróleo en nuestro país, y reducir en gran medida la importación que supera el 50% de gasolinas y en un porcentaje similar lo que se importa de diésel.

A pesar de que nuestro país desde 1938 cuenta con PEMEX, que se dedica a extraer y refinar petróleo, entre otras actividades, las tecnologías que se emplean en los procesos son en la mayoría patentadas por empresas







privadas. Así, PEMEX refinación se ha convertido en un usuario de tecnologías, sin que haya mucha inversión en investigación de procesos de refinación, resultando por ello en una dependencia tecnológica poco favorable para nuestro país [4].

Existen muchos procesos de refinación, dentro de los cuales los de conversión química juegan un papel preponderante, ya que permiten procesar diferentes tipos de cargas de petróleo, mismas que podrían considerarse un residuo en otras circunstancias [5].

La hidrodesintegración catalítica es una de las tecnologías más importantes para la producción de fracciones que dan origen a combustibles a partir de residuales y fracciones pesadas. Su función es transformar una alimentación de alto punto de ebullición en una corriente de hidrocarburos ligeros. Los productos de reacción son líquidos y gases. Los gases son de poco interés por su baja densidad energética, y en la medida de lo posible se busca limitar su producción en favor de productos líquidos, para lo cual se requieren de estudios sistemáticos al respecto. Los productos líquidos deseados son hidrocarburos del tipo nafta, y destilados intermedios, aunque también están presentes en la composición final de la mezcla de reacción fracciones más pesadas como los gasóleos [6].

El proceso de hidrodesintegración opera en los intervalos de temperatura y presión de 350°C a 450°C y 50 a 150 bares, respectivamente, por lo que se caracteriza como un proceso flexible. La configuración del proceso se puede cambiar variando la temperatura, presión, composición de la alimentación, relación molar hidrógeno/hidrocarburo y espacio velocidad, entre otros. [6]. Dependiendo de las condiciones de operación, la distribución de productos queda determinada y por lo tanto, la calidad de los combustibles producidos. Las condiciones de operación en el proceso industrial necesitan variarse constantemente durante la operación de una planta debido a diversos fenómenos como la desactivación del catalizador y variación de la demanda de productos. El efecto de estas variaciones en los productos se registra en bitácoras inaccesibles a investigadores y académicos e imposibilita su estudio sistemático y reduce su utilidad.

Así, la manera en que se puede abordar el estudio de la hidrodesintegración es a través de trabajo de laboratorio. En estas circunstancias es posible mantener la isothermicidad del proceso y cerrar los balances de materia, permitiendo obtener información de la química y cinética de las reacciones [7].

Una herramienta útil para predecir el valor óptimo de las condiciones de operación es el modelado cinético de procesos químicos. El modelado cinético del proceso de

hidrodesintegración catalítica adquiere importancia cuando puede describir y predecir los rendimientos de los productos. Las variables a estudiar son la temperatura y tiempo. El modelado cinético permite estimar el valor de las variables de operación para optimizar la producción del combustible objetivo [7].

La mayor parte de los esfuerzos de estudio para modelar la cinética de la desintegración consideran elementos con propiedades semejantes como un solo *lump* y cada *lump* se estima de forma exclusiva. Hay 4 tipos de tratamiento que se les puede dar a los datos cinéticos de las reacciones de hidrodesintegración [8]. En el primero, tanto la alimentación como los productos se consideran como pseudocomponentes y ellos se fijan con base en el número de átomos de carbono o más comúnmente con base en su temperatura de ebullición, tomando como referencia los intervalos para fracciones de combustibles comerciales; esto se le conoce como agrupamiento discreto o *lumping*.

La siguiente aproximación es considerar que, debido a la gran cantidad de compuestos y su cercanía entre ellos en cuanto a propiedades como la temperatura de ebullición, la mezcla forma un continuo, y la curva de destilación o de distribución se utiliza para su seguimiento cinético. Este modelo se conoce como el agrupamiento continuo o *continuous lumping* [9]. El agrupamiento orientado a *lumps* es otra aproximación que se basa en proponer un número finito de rutas de reacción considerando la presencia de clases de hidrocarburos específicos y sus reacciones más conocidas, para llegar a la formulación de los modelos cinéticos basados en aspecto molecular [10].

Diferente aproximación para el modelado cinético de la hidrodesintegración es el uso de modelos de simple evento, donde a partir de reacciones elementales y suposiciones complementarias, es posible reducir el número de pasos de hidrodesintegración [11].

Aun cuando cada aproximación tiene sus ventajas y desventajas, todas requieren en diferente medida de datos experimentales. De esta manera el agrupamiento discreto ha ganado adeptos debido a la sencillez para obtener datos experimentales y la poca cantidad de información requerida para obtener los parámetros de los modelos [12]. Por esa razón, es el tipo de aproximación usada en este trabajo.

Para el establecimiento de los *lumps* se toma como criterio la ebullición en un definido intervalo de temperaturas de cualquier corte o fracción de petróleo. Los factores que se consideran al elegir el esquema de agrupamientos para explicar un sistema reaccionante, según los trabajos hechos por Sapre y Krambeck [13], son:





a) Capacidad analítica: Lo que, involucra tener en cuenta agrupamientos que logren ser medidos con suficiente detalle.

b) Número de agrupamientos: Se tienen que elegir los productos de interés para de esta forma predecir su comportamiento en el proceso (rendimientos y propiedades).

Sin embargo, esa selección además se puede hacer en términos de los cortes o fracciones que habitualmente son manejados en las refinerías.

Un aspecto mencionado, pero no estudiado durante la modelación de la cinética de hidrodesintegración es la combinatoria que resulta de todas las posibilidades de las rutas de reacción química, así como la utilización de diverso número de *lumps* o grupos bajo los cuales se estudian los rendimientos. Lo común es fijar de antemano un cierto número de *lumps* y con base en ello y suposiciones complementarias proponer y resolver sistemas de ecuaciones diferenciales, generalmente de primer orden [8].

El propósito del presente trabajo fue realizar la modelación matemática de la hidrodesintegración de una fracción de petróleo variando el número de *lumps* en orden creciente, donde los *lumps* se establecieron a partir de fracciones con intervalo de ebullición de antemano fijado. Los modelos propuestos permiten realizar predicciones sobre el desempeño de reactores de hidrodesintegración para obtener más información del proceso de producción de combustibles, con flexibilidad matemática debido a los distintos números de *lumps* estudiados para el mismo proceso.

## 2. MODELOS CINÉTICOS

Se definen en primer lugar las rutas de reacción, considerando todas las reacciones como irreversibles, produciendo a partir de compuestos pesados, compuestos ligeros. Se asume asimismo un orden de reacción unitario para todos los casos. Se utilizó un modelo de reactor ideal PFR.

### 2.1 Un lump

Solo se evalúa la evolución del residuo ( $R$ ) con el incremento del espacio tiempo, de acuerdo con la ruta siguiente:



El balance de materia en un reactor del tipo PFR resulta en:

$$\frac{dC_R}{d\tau} = -k_1 C_R \quad (2)$$

### 2.2 Dos lumps

Para esta aproximación se estudia la evolución del residuo y los productos de reacción ( $P$ ) de manera global:



Con lo cual se tiene que:

$$\frac{dC_R}{d\tau} = -k_1 C_R \quad (4)$$

$$\frac{dP}{d\tau} = k_1 C_R \quad (5)$$

### 2.3 Tres lumps

Se clasifica la mezcla de reacción en residuo, producto líquido (PL) y gases (G). Se evalúa el esquema siguiente:

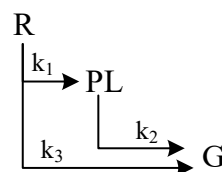


FIGURA 1. Rutas de reacción para tres lumps

Lo anterior deriva en las siguientes ecuaciones de balance:

$$\frac{dC_R}{d\tau} = -k_1 C_R \quad (6)$$

$$\frac{dC_{PL}}{d\tau} = k_1 C_R - k_2 C_{PL} \quad (7)$$

$$\frac{dC_G}{d\tau} = k_2 C_{PL} + k_3 C_R \quad (8)$$

### 2.4 Cuatro lumps

El residuo y los gases se mantuvieron como pseudocomponentes, mientras que el producto líquido se divide en ligero (PLL) y pesado (PLP). Se evalúa el esquema siguiente:

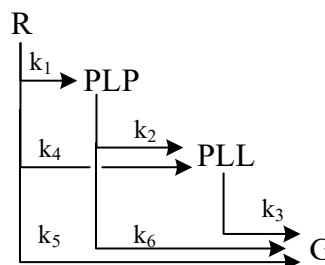


FIGURA 2. Rutas de reacción para cuatro lumps

Utilizando un razonamiento similar a los casos anteriores, se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales:





$$\frac{dC_R}{d\tau} = -(k_1 + k_4 + k_5)C_R \quad (9)$$

$$\frac{dC_{PLP}}{d\tau} = k_1C_R - (k_2 + k_6)C_{PLP} \quad (10)$$

$$\frac{dC_{PLL}}{d\tau} = k_2C_{PLP} + k_4C_R - (k_3)C_{PLL} \quad (11)$$

$$\frac{dC_G}{d\tau} = k_3C_{PLL} + k_5C_R + k_5C_{PLP} \quad (12)$$

## 2.5 Cinco lumps

Se dividió el producto líquido pesado de la aproximación anterior en gasóleo (GL) y keroseno (K), y los demás pseudocomponentes se mantuvieron como en 4 lumps. Se evalúa el esquema siguiente:

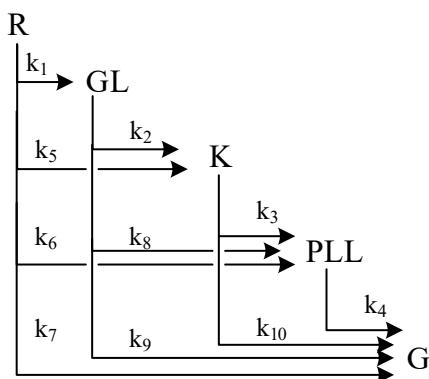


FIGURA 3. Esquema de reacción para cinco lumps

El correspondiente sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias está dado a continuación, ecs. (13)-(17).

$$\frac{dC_R}{d\tau} = -(k_1 + k_5 + k_6 + k_7)C_R \quad (13)$$

$$\frac{dC_{GL}}{d\tau} = k_1C_R - (k_2 + k_9)C_{GL} \quad (14)$$

$$\frac{dC_K}{d\tau} = k_2C_{GL} + k_5C_R - (k_3 + k_{10})C_K \quad (15)$$

$$\frac{dC_{PLL}}{d\tau} = k_3C_K + k_8C_{GL} + k_6C_R - (k_4)C_{PLL} \quad (16)$$

$$\frac{dC_G}{d\tau} = k_4C_{PLL} + k_7C_R + k_9C_{GL} + k_{10}C_K \quad (17)$$

## 2.6 Seis lumps

El producto líquido ligero se repartió en nafta pesada (NP) y nafta ligera (NL). El resto de los pseudocomponentes se mantiene como en 5 lumps. En la Figura 4 se muestran las rutas irreversibles de las reacciones químicas, así como las correspondientes constantes de rapidez de reacción.

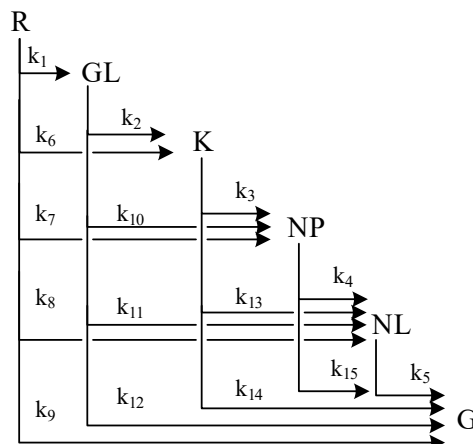


FIGURA 4. Vías de reacción para cinco lumps

Se desglosan las ecuaciones de balance de materia consecuentes:

$$\frac{dC_R}{d\tau} = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5)C_R \quad (18)$$

$$\frac{dC_{GL}}{d\tau} = k_1C_R - (k_6 + k_7 + k_8 + k_9)C_{GL} \quad (19)$$

$$\frac{dC_{KP}}{d\tau} = k_2C_R + k_6C_{GL} - (k_{10} + k_{11} + k_{12})C_{KP} \quad (20)$$

$$\frac{dC_{NPP}}{d\tau} = k_3C_R + k_7C_{GL} + k_{10}C_{KP} - (k_{13} + k_{14})C_{NPP} \quad (21)$$

$$\frac{dC_{NLP}}{d\tau} = k_4C_R + k_8C_{GL} + k_{11}C_{KP} + k_{13}C_{NPP} - k_{15}C_{NLP} \quad (22)$$

$$\frac{dC_G}{d\tau} = k_5C_R + k_9C_{GL} + k_{12}C_{KP} + k_{14}C_{NPP} + k_{15}C_{NLP} \quad (23)$$

Para los sistemas de ecuaciones diferenciales, en cada número de *lumps*, las condiciones iniciales fueron:

$$C_R(0) = 1 \quad (24)$$

$$C_i(0) = 0 \quad \forall i, i \neq R \quad (25)$$

## 2.7 Fuente de datos

Se tomaron datos de El-Kadi [14]. La unidad de hidrodesintegración consiste en un reactor tubular de 19 mm de diámetro interno, y 50 cm de longitud, equipado con medios precisos para controlar la temperatura.

La carga y productos de la hidrodesintegración se definen como se describe a continuación:

- Residuo (380 °C+)
- Gasóleo (250-380 °C)
- Keroseno (150-250 °C)
- Nafta pesada (80-150 °C)
- Nafta ligera (IBP-80 °C)





## ○ Gases

Para llevar a cabo la reacción de hidrodesintegración, el catalizador utilizado contiene 8% de níquel y 16% de molibdeno, ambos como óxidos, soportados sobre sílice-alúmina, con 60% de sílice, en forma de extruidos, con área superficial específica de  $190 \text{ m}^2/\text{g}$ .

### 2.8 Determinación de parámetros cinéticos

Para establecer las constantes de rapidez de reacción ( $k$ ) de los diferentes esquemas de reacción, se realizó la modelación inversa, que consiste en simular los perfiles de concentración de las especies y comparar dichos perfiles con los datos experimentales para un conjunto de parámetros iniciales dados. Para minimizar el error se usó la función *fmincon* de Matlab 2020a así como código auxiliar para resolver las ecuaciones diferenciales y calcular otras propiedades [15]. Se utilizó una PC portátil Acer Aspire 5, procesador RYZEN 3, 3.5 GHz para optimizar la función objetivo y hallar con ello los valores de las constantes de rapidez de reacción a cada temperatura. Posteriormente se hallaron las energías de activación y factores pre-exponenciales, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se muestran los gráficos de las concentraciones calculadas vs concentraciones experimentales obtenidas a  $410^\circ \text{C}$  y diferentes valores de espacio velocidad, así como diferente número de *lumps*.

En la Figura 5 se observan los perfiles del residuo y productos como función del espacio tiempo. Por separado se realizó la estimación del coeficiente de rapidez, considerando únicamente la evolución del residuo y considerando ambos, residuo y producto. No se observó cambio alguno respecto a la constante de rapidez obtenida, la cual fue de  $0.5391 \text{ h}^{-1}$ . Sin embargo, el valor de la función objetivo con un *lump* fue de  $1.75 \times 10^{-4}$  vs  $3.49 \times 10^{-4}$  considerando en la estimación la evolución del residuo y los productos (dos *lumps*). En general se observa un grado de ajuste adecuado con lo cual se puede aceptar el valor de coeficiente de rapidez de reacción como válido.

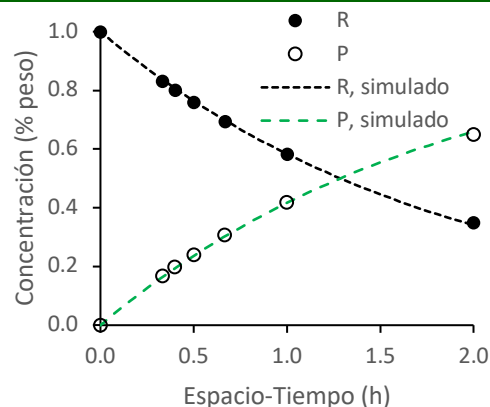


FIGURA 5. Distribución de concentraciones para 2 lumps y su ajuste con el modelo propuesto.

En la Figura 6 se muestran los perfiles de residuo, gases y producto líquido usando tres lumps.

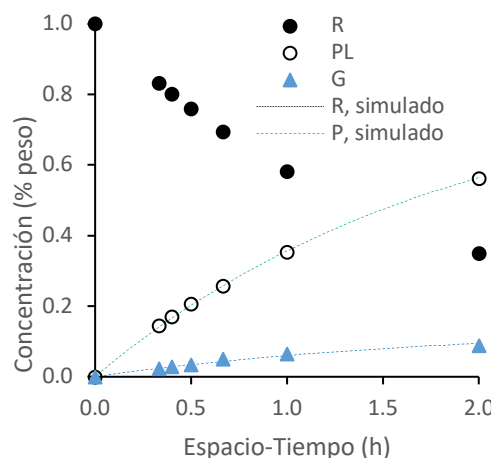


FIGURA 6. Perfiles de concentraciones de carga y productos usando cuatro lumps.

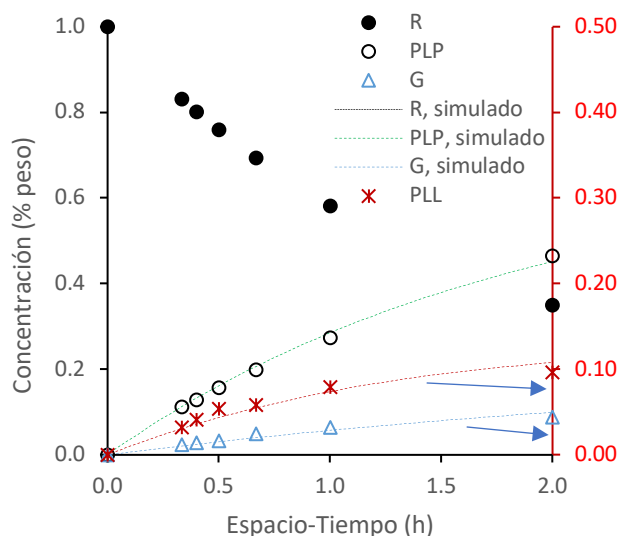
Gráficamente para el residuo, no hay cambio apreciable con relación a la aproximación de dos lumps; la predicción de gases y producto líquido es adecuada. Las constantes de rapidez fueron:  $0.4612 \text{ h}^{-1}$ , 0 y  $0.0777 \text{ h}^{-1}$  para  $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_3$ , respectivamente. Lo anterior implica que la producción de gases sólo ocurre debido a la hidrodesintegración del residuo. El valor de la función objetivo fue de  $3.63 \times 10^{-4}$ .

Las concentraciones simuladas de residuo, producto líquido pesado, producto líquido ligero y gases se muestran en la Figura 7 (4 lumps). Los valores de  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$ ,  $k_5$  y  $k_6$ , son:  $0.3685$ , 0,  $0.1349$ ,  $0.1027$ ,  $0.0666$ , 0 y  $0.0012 \text{ h}^{-1}$ , respectivamente. Lo anterior significa que a las condiciones de reacción no hubo producción de líquidos ligeros a partir





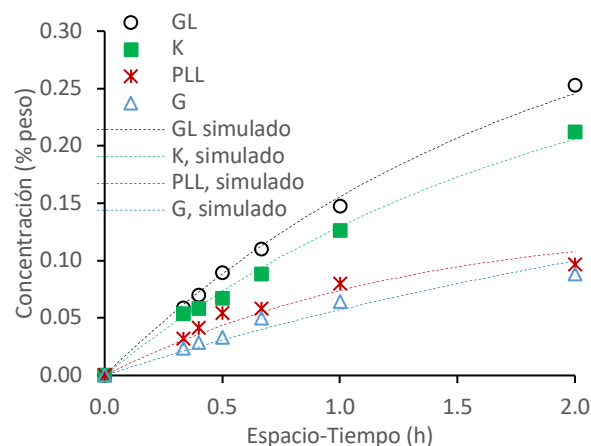
de los pesados. La función objetivo tomó un valor de 0.0012. Evidentemente el error crece debido a que se suman más diferencias entre concentraciones simuladas y experimentales, además que el producto líquido ligero experimenta mayor desviación de lo calculado con respecto a los puntos experimentales.



**FIGURA 7.** Concentraciones de residuo, productos líquidos y gases como función del espacio tiempo usando un modelo de cuatro lumps.

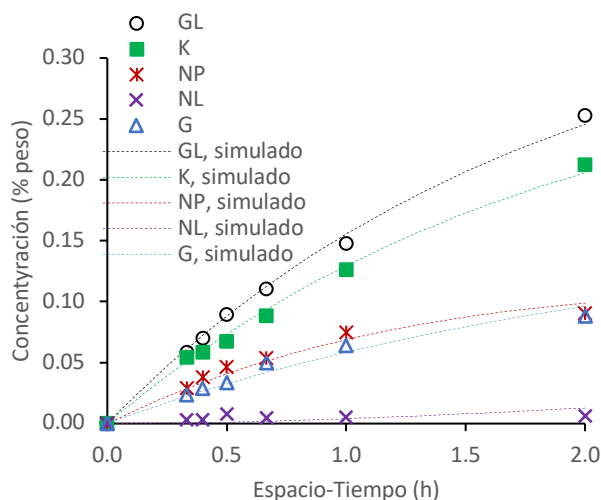
La Figura 8 muestra los resultados del modelo de 5 lumps, omitiendo el perfil del residuo, ya que no cambió apreciablemente con respecto a aproximaciones anteriores.

Los valores de  $k$  fueron: 0.2018, 0.1672, 0.1029, 0.668, 0.0046, 0.01346 y 0.1346  $\text{h}^{-1}$ , para  $k_1$  a  $k_5$  y  $k_{10}$ , respectivamente, siendo nulas para el resto de las constantes. La función objetivo tomó un valor de 0.0011. El nuevo lump generado, K, fue simulado con muy buena aproximación.



**FIGURA 8.** Distribución de concentraciones para el modelo de 5 lumps.

Para finalizar, en la Figura 9 se muestran los perfiles para 6 lumps, omitiendo el correspondiente para el residuo. Los coeficientes de rapidez fueron, en  $\text{h}^{-1}$ : 0.0728, 0.0046, 0, 0.1036, 0.0206, 0.1670, 0.0971, 0, 0.0728 y 0.0567 para  $k_1$ - $k_9$  y  $k_{15}$ , respectivamente. El resto de las constantes fueron 0 y el error fue de  $8.81 \times 10^{-4}$ .



**FIGURA 9.** Evolución de las concentraciones de gasóleo, keroseno, nafta ligera, nafta pesada y gases como función del espacio tiempo.

En general, se observó que para 1-2 lumps el error fue el más pequeño, seguido del error obtenido con 6 lumps. Es importante notar que en el modelo de 6 lumps, a pesar de poder predecir una mayor cantidad de información, el error de la función objetivo estuvo dentro de los más pequeños. Así, por un lado, se mejoró la predicción con 6 lumps, además de poder predecir más fracciones, que con 3-5 lumps.







Siendo los errores pequeños en todos los casos, se pueden emplear cada uno de estos modelos sin mucha pérdida de exactitud, para los diferentes propósitos.

Para las simulaciones a 390° C y 430° C, se observaron igualmente predicciones adecuadas en cada caso, para los distintos números de *lumps* empleados. De la optimización de las funciones objetivo para esas temperaturas se hallaron las diferentes constantes de rapidez de reacción. Con esas constantes y la ecuación de Arrhenius se procedió a determinar los parámetros de Arrhenius: factor de colisión y energía de activación.

En la Tabla 1 se observan los valores de energías de activación para distintas constantes cinéticas. Los valores obtenidos están dentro de los reportados en otras contribuciones [8]. Se pudo observar que algunas energías de activación se incrementan con el mayor número de *lumps*, permitiendo con ello capturar mejor el comportamiento cinético de las fracciones.

**TABLA 1.** Energía de activación dividida por la constante de los gases para diferentes *lumps*.

No. de Lumps	-E/R			
1	37.05			
2	37.05			
3	38.6	29.26		
4	45.57	26.45	26.56	
5	46.67	44.18	26.67	26.09
6	46.684	44.15	30.72	27.58

Para algunas constantes de reacción no fue factible determinar su energía de activación ya que la tendencia de las mismas no fue la esperada con respecto a las temperaturas. Lo anterior probablemente debido a alguna contribución térmica a la cinética de las reacciones, además de la contribución catalítica; asimismo a la complejidad de las reacciones de hidrodesintegración, las cuales pueden presentar comportamientos estocásticos aunado a los posibles errores de medición de las fracciones desde el punto de vista experimental [16]. Se ha reportado que después de reestimación de constantes cinéticas para el proceso de *lumping*, en algunas situaciones los parámetros difieren, lo cual sería atribuible a la definición de la función error, las herramientas para resolver los sistemas de ecuaciones, los valores iniciales de las constantes, entre otros factores [7, 8]. Asimismo, al realizar la optimización no lineal, podrían cambiar algunos valores de constantes de reacción, lo cual desajustaría las predicciones alcanzadas a temperatura constante [17].

Es necesario conducir más optimizaciones en adelante de forma no lineal, usando las energías de activación e imponiendo restricciones para que con el conjunto de

parámetros cinéticos se pueda realizar la simulación a cualquier temperatura, y realizar predicciones incluso a otras condiciones de tiempo de reacción y temperatura de operación del sistema de reacción, para visualizar óptimos en la operación del proceso. Con los modelos desarrollados en la presente contribución y la codificación realizada, es factible emplear esto como una herramienta de análisis rápido que permita optimizar procesos e incluso identificar anomalías en los mismos.

## 4. CONCLUSIONES

Los principales hallazgos de esta investigación fueron que al utilizar uno o varios *lumps*, las fracciones que se simularon en distinto número de *lumps* pero que no se fraccionaron en más pseudocomponentes se mantuvieron con un nivel similar de predicción con los distintos modelos cinéticos utilizados. Asimismo, usando cada vez más *lumps*, fue posible no solo reducir el error sino generar predicciones con mayor detalle, lo cual desde el punto de vista práctico resulta de gran utilidad ya que pueden permitir conocer los rendimientos de fracciones con distintos puntos de ebullición que dan origen a una gama de combustibles. Asimismo, se observó que no todas las constantes cinéticas siguen el modelo de Arrhenius, ya que algunas de ellas presentan una dependencia irregular con la temperatura, lo cual sería atribuible a la contribución térmica en la hidrodesintegración y otros fenómenos estocásticos. En trabajos futuros aplicando estos modelos desarrollados, es recomendable verificar la tendencia en las energías de activación para evitar que los modelos sean inconsistentes con la teoría de las reacciones químicas y así poder aplicarlos de manera confiable para realizar predicciones realistas.

## AGRADECIMIENTOS

El autor Luis A. Soto agradece el apoyo brindado por el Programa Institucional de Formación de Investigadores del Instituto Politécnico Nacional (PIFI) y al CONACyT por la beca de estudios de maestría.

## REFERENCIAS

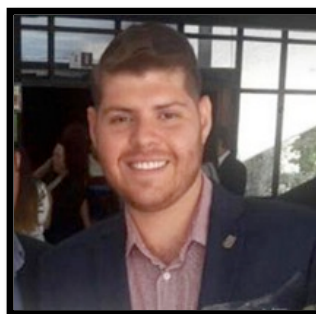
- [1] Carruthers, J. E., Waddams, A.L., Solomon, Lee H. (12 June 2021). Petroleum refining. Encyclopedia Britannica. <https://www.britannica.com/technology/petroleum-refining>
- [2] bp global. Acceso junio de 2021. <https://www.bp.com>
- [3] SENER. Refinería Dos Bocas. Autor. Junio de 2021. <https://dosbocas.energia.gob.mx/>





- [4] Sovilla, B., Gómez-Ramírez, E., Sánchez-Pérez, M. La reforma energética y el problema petrolero en México. Revista CEA, 7: e1631 (2021).
- [5] Secretaría de Energía. Prospectiva de petróleo crudo y petrolíferos 2016-2030 (2021). México: Autor. Recuperado de <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/177673/>
- [6] Ramírez M. The science and technology of unconventional oils: Finding refining opportunities. Academic Press, (2017). ISBN: 9780128013397
- [7] Legorreta N.A., Elizalde I., Monterrubio M.C., Mederos F.S. Modelación matemática de hidrodesintegración de fracciones de petróleo utilizando uno a seis lumps. 78: 55-63 (2019).
- [8] Ancheyta J., Sanchez S., Rodriguez M.A. Kinetic modeling pf Hydrocracking of heavy oil fractions: a review. Catal Today. 109: 76-92 (2005).
- [9] Elizalde I, Rodríguez MA, Ancheyta J. (2009). Application of continuous kinetic lumping modeling to moderate hydrocracking of heavy oil. Appl Catal A 365, 237-242.
- [10] Ye, L., Liu, J., Xing B., Qin, X., Yu, W., Xie, J., Lu, D. (2021). Molecular-level Reaction network in delayed coking process based on structure-oriented lumping. Chem Eng Sci, 246 (December), 116981
- [11] Froment, G. F. (2005). Single Event Kinetic Modeling of Complex Catalytic Processes. Catalysis Reviews, 47(1), 83–124.
- [12] Chang, A. F., & Liu, Y. A. (2011). Predictive Modeling of Large-Scale Integrated Refinery Reaction and Fractionation Systems from Plant Data. Part 1: Hydrocracking Processes. Energy & Fuels, 25(11), 5264–5297.
- [13] Sapre A.M., Krambeck F.J. (1991). Chemical Reactions in Complex Mixtures. USA: Springer. 978-1-4684-6532-7
- [14] El-Kady, F. Y. Hydrocracking of Vacuum Distillate Fraction over Bifunctional Molybdenum-Nickel/Silica-Alumina. Catalyst. Ind J Technol, 17(1), 167–183 (1979).
- [15] MATLAB. (2020). version 9.8 (R2020a). Natick, Massachusetts: The MathWorks Inc.
- [16] Till, Z., Chován T., Varga T. Uncertainties of lumped reaction networks in reactor design. Ing Eng Chem Res, 59: 10531-10541 (2020).
- [17] Periyasamy, B. Solution of linear differential equations in chemical kinetics through flow graph theory approach. J Taiwan Inst Chem Eng. 57:9-17 (2015).
- [18] Chang, A. F., & Liu, Y. A. (2011). Predictive Modeling of Large-Scale Integrated Refinery Reaction and

Fractionation Systems from Plant Data. Part 1: Hydrocracking Processes. Energy & Fuels, 25(11), 5264–5297. <https://doi.org/10.1021/ef2007497>



**Luis Alberto Soto Azuara.** Estudiante de maestría en el Centro Mexicano para la Producción más Limpia del Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México. Es ingeniero Petrolero por la Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura del IPN, graduado el 10 de enero

del 2017. El área de investigación del Ing. Soto Azuara es el petróleo en sus procesos de extracción y refinación. Dentro la experiencia de trabajo del Ing. Soto Azuara destaca su desempeño en el Corporativo Portuario de Veracruz, donde laboró del 17 de septiembre de 2019 al 5 de enero del 2020.





## Evaluación del efecto inhibitorio de DFC e IBP sobre el crecimiento radial de *A. rouxii* en cultivo sólido

ESTAFANÍA P. SEVERO-MARTÍNEZ<sup>1</sup>, HÉCTOR HUGO LEÓN-SANTISTEBÁN<sup>2</sup>, ARACELI TOMASINI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo 180, Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02200, México.

<sup>2</sup>Departamento de Biotecnología, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, Leyes de Reforma 1ra Sec. Iztapalapa, Ciudad de México, 09340, México.

Araceli Tomasini (atc@xanum.uam.mx).

**RESUMEN** Los contaminantes emergentes se han detectado en el medio ambiente a baja concentración y causan toxicidad a organismos acuáticos. Dentro de éstos se encuentran los compuestos farmacéuticos activos como los analgésicos/anti-inflamatorios, diclofenaco (DCF) e ibuprofeno (IBP). En este estudio se evaluó la tolerancia de *Amylomyces rouxii* para crecer en presencia de DCF e IBP a concentraciones de 100 a 5000  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Usando la ecuación logística se obtuvieron los valores de  $\mu_{\text{max}}$  y  $\text{CR}_{\text{max}}$ . No se encontraron diferencias estadísticas en los cultivos control y con DFC e IBP. El perfil de crecimiento para el cultivo control mostró una curva de crecimiento sigmoideo y un buen ajuste a la ecuación logística ( $R^2 > 0.97$ ). Los datos de crecimiento de *A. rouxii* crecido con DFC e IBP se ajustaron bien al modelo, excepto con 5000  $\mu\text{g}$  de DCF  $\text{L}^{-1}$ , donde se perdió el ajuste. Se calculó la inhibición del crecimiento radial (%) a las 24 h de cultivo. *A. rouxii* resultó más sensible a la presencia de DCF que a la de IBP. En presencia de 100  $\mu\text{g}$  DCF  $\text{L}^{-1}$  la inhibición fue de 2.83% y con 5000  $\mu\text{g L}^{-1}$  de 56.24%. La máxima inhibición del crecimiento radial de *A. rouxii* fue de 36.66% en cultivos con 5000  $\mu\text{g}$  IBP  $\text{L}^{-1}$ .

**PALABRAS CLAVE:** *Amylomyces rouxii*, diclofenaco, ibuprofeno, crecimiento radial, ecuación logística.

diferentes cuerpos de aguas, tales como subterráneas, superficiales e incluso en agua potable. Estos compuestos se encuentran en concentraciones de nanogramos a microgramos por litro y se ha demostrado que tienen efecto tóxico sobre muchos organismos acuáticos [1]. Se han propuesto diversas alternativas para eliminar los contaminantes emergentes de medio ambiente. Una de las alternativas es mediante el uso de organismos, ya sea por degradación y/o sorción de los compuestos. Para el primer caso se requiere de organismos vivos y/o actividades enzimáticas. Para la sorción pueden emplearse organismos vivos o muertos como materiales biosorbentes. Los hongos filamentosos se han usado en biorremediación de compuestos tóxicos y xenobióticos como derivados de hidrocarburos, bifenilos policlorados y clorofenoles, entre otros [2]. La remoción de los contaminantes emergentes utilizando hongos ha sido menos estudiada. Se ha reportado principalmente el uso de basidiomicetos [3]. Es importante proponer hongos como ascomicetos y zigomicetos con capacidad de remover fármacos en concentraciones similares a las que se encuentran en el ambiente. La tolerancia de los hongos filamentosos a los compuestos tóxicos puede indicar indirectamente la capacidad para degradarlos, ya sea por co-metabolismo, por medio de las enzimas producidas por los hongos, o usándolos como fuente de carbono y energía. Los objetivos de este trabajo fueron 1) estudiar la capacidad del zigomiceto, *Amylomyces rouxii* para crecer en presencia de DCF y de IBP y 2) determinar el efecto inhibitorio en el crecimiento radial del hongo causado por la presencia de los fármacos.

### 1. INTRODUCCIÓN

La presencia de contaminantes emergentes, como fármacos y productos del cuidado personal, se han detectado en



## 2. METODOLOGÍA

*A. rouxii* se creció en cajas de Petri conteniendo 15 mL de medio Lee dos veces concentrado (2x) y 15 g de agar [4]. Una vez estéril al medio se adicionaron las diferentes concentraciones de DCF e IBP probadas, 100, 250, 500, 1000, 1500, 2500 y 5000  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Las cajas se inoculaban con 0.5 cm de micelio de 12 h cultivado en agar papa y dextrosa. Las placas de agar se incubaron a 30° C durante 45 h. Se tomó el crecimiento radial en centímetros a diferentes tiempos. Se realizaron 4 réplicas por cada concentración de DCF e IBP y se obtuvo el promedio. Se realizaron 4 réplicas por cada concentración de DCF y de IBF ensayadas. Como controles se utilizaron cultivos sin la adición de fármacos.

Los datos de crecimiento radial se ajustaron al modelo logístico de crecimiento (1). Donde  $CR$ ,  $CR_0$  y  $CR_{max}$  son el crecimiento radial a un tiempo  $t$ , el crecimiento radial a  $t = 0$  h, y el crecimiento radial máximo, respectivamente.  $\mu_{max}$  es la tasa específica de crecimiento radial máxima ( $\text{h}^{-1}$ ), y  $t$  es tiempo en horas.

Con los datos de crecimiento radial obtenidos a las 24 h de cultivo (fase exponencial) se calculó el porcentaje de inhibición del crecimiento, utilizando la ecuación 2. Donde  $CR_c$  y  $CR_f$  son los datos de crecimiento radial a las 24 h de cultivos en presencia y ausencia de fármacos, respectivamente. Se aplicó un diseño completamente al azar de un factor con la prueba de comparación múltiple de Games-Howell para identificar las diferencias estadísticamente significativas entre los datos de inhibición de crecimiento radial ( $\alpha = 0.05$ ). El supuesto de distribución normal de residuales y homocedasticidad se verificaron por las pruebas de Kolmogórov-Smirnov y Levene, respectivamente.

$$X = \frac{CR_0 e^{\mu_{max} t}}{1 - \frac{CR_0}{CR_{max}} (1 - e^{\mu_{max} t})} \quad (1)$$

$$\% \text{ inhibición a las 24 h} = \frac{CR_c - CR_f}{CR_c} * 100 \quad (2)$$

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Parámetros cinéticos del crecimiento radial de *A. rouxii*, obtenidos mediante la ecuación logística

*A. rouxii* es un hongo filamentoso que se adaptó rápidamente al medio Lee 2x, presentando una fase de adaptación de 4 h. En cambio, en presencia de DCF esta fase de adaptación se prolongó de 6 a 9 horas dependiendo de la concentración de DCF en el medio (figura 1). Finalizada la fase de adaptación, el hongo comenzó a crecer exponencialmente hasta alcanzar su fase estacionaria.

En los cultivos control y con 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  de DCF (figura 1A y B) la fase estacionaria inició a las 28 h de cultivo. En los tratamientos con 250 y 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$  la fase estacionaria comenzó 4 h después con respecto al cultivo control (figura 1C, D). Para los tratamientos con 1500, 2500 y 5000  $\mu\text{g L}^{-1}$  de DCF se observó que la fase estacionaria inició aproximadamente 10 h después en comparación a los cultivos control (figura 1E, F y G).

El crecimiento radial de *A. rouxii* presentó una forma sigmoidea que se ajustó correctamente al modelo logístico ( $R^2 > 0.98$  y  $X^2 < 0.15$ ), excepto para los cultivos con la mayor concentración de DCF, 5000  $\mu\text{g L}^{-1}$ . En este tratamiento, el crecimiento radial de *A. rouxii* perdió su característica forma sigmoidea, agrupando los datos principalmente en la fase exponencial. En esta condición de cultivo, el modelo logístico no fue útil para describir el crecimiento radial de *A. rouxii*, (figura 1G). El crecimiento radial máximo ( $CR_{max}$ ) de *A. rouxii* fue en promedio 0.44 mm, independientemente de la concentración de DCF colocada en el medio de cultivo.

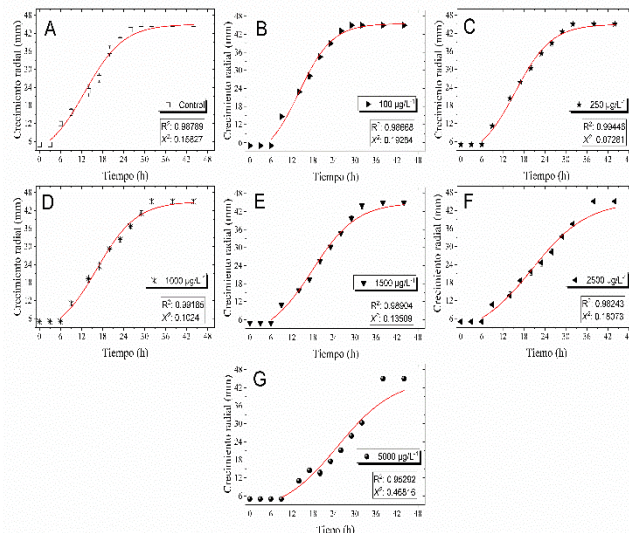


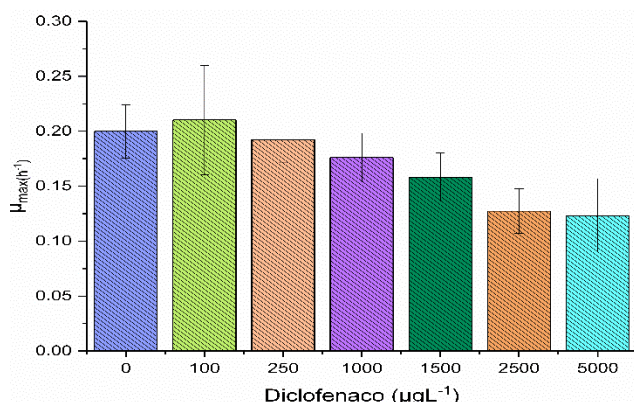
FIGURA 1. Cinética crecimiento de *A. rouxii* en medio Lee concentrado (2X) con diferentes concentraciones de DCF,  $\mu\text{g L}^{-1}$  (A: 0, B:100, C: 250, D: 1000, E:1500, F: 2500, G: 5000). La línea continua representa el ajuste del modelo logístico no lineal de los datos experimentales

En la figura 2 se muestran las tasas específicas de crecimiento radial máxima de *A. rouxii* ( $\mu_{max}$ ) para los diferentes tratamientos ensayados. Los valores de  $\mu_{max}$  del cultivo



control y de cultivos con de 100 a 1500  $\mu\text{g DFC L}^{-1}$ , obtenidos a partir del modelo logístico, son estadísticamente similares, confirmado por los intervalos de confianza obtenidos a un  $\alpha=0.05$  (tabla 1). Los tratamientos con, 2500 y 5000  $\mu\text{g L}^{-1}$  presentaron valores de  $\mu_{\text{max}}$  estadísticamente similares entre sí, mostraron una disminución de  $\mu_{\text{max}}$  de 1.32 veces, en promedio, con respecto al cultivo control.

**FIGURA 2.** Valores de  $\mu_{\text{max}}$  obtenidos de la regresión no lineal del modelo logístico del crecimiento radial de *A. rouxii* en medio Lee (2X) y con de diferentes concentraciones de DCF. Las barras de error simbolizan los intervalos de confianza estimados ( $p$ -valor  $> 0.05$ )

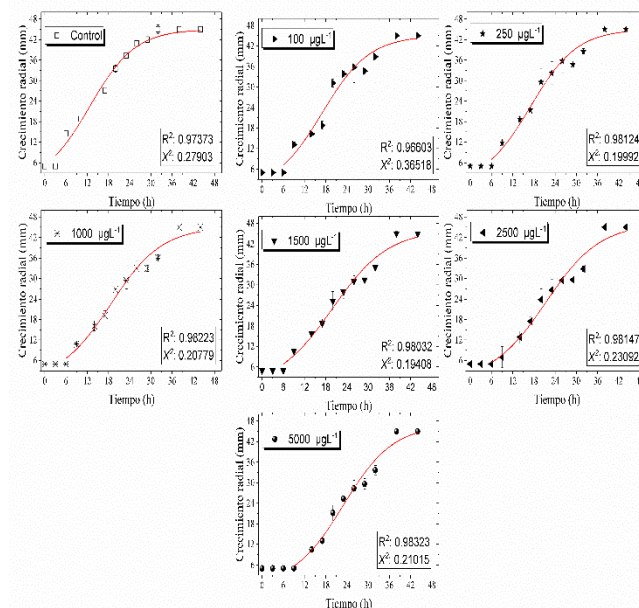


**TABLA 1.** Parámetros cinéticos del modelo logístico en el crecimiento radial de *A. rouxii* en presencia de DCF.

DCF ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$\mu_{\text{max}}$ ( $\text{h}^{-1}$ )	Intervalo de confianza 95% ( $\text{h}^{-1}$ )		$R^2$	$\chi^2$
		Inferior	Superior		
0	0.200	0.175	0.224	0.987	0.158
100	0.210	0.160	0.260	0.986	0.193
250	0.192	0.171	0.213	0.994	0.072
1000	0.176	0.154	0.198	0.991	0.102
1500	0.158	0.136	0.180	0.989	0.135
2500	0.127	0.107	0.148	0.982	0.180
5000	0.123	0.090	0.157	0.959	0.468

Las cinéticas del crecimiento radial de *A. rouxii* en presencia de diferentes concentraciones de IBP y sin el fármaco se presentan en la figura 3. Al igual que con DCF, el perfil de crecimiento de *A. rouxii* en presencia de IBP fue sigmoideo, por lo que el modelo logístico fue adecuado ( $R^2 > 0.97$  y  $\chi^2 < 0.36$ ) para describir la dinámica del crecimiento radial del hongo en el tiempo. La fase de adaptación en los tratamientos con IBP varió de 6 a 9 h, siendo la más prolongada la observada en los cultivos con 5000  $\mu\text{g L}^{-1}$ . El crecimiento exponencial del hongo comenzó después de la fase de adaptación y fue esta etapa la predominante durante todo el desarrollo de *A. rouxii*, en presencia y ausencia de IBP.

En el cultivo control la fase estacionaria comenzó a las 28 h (figura 3A). Con IBP el inicio de la fase exponencial fue entre las 36 y 38 h (figura 3B, C, D, E, F y G).



**FIGURA 3.** Cinéticas de crecimiento radial de *A. rouxii* en medio Lee concentrado (2X) con diferentes concentraciones de IBP,  $\mu\text{g L}^{-1}$  (A: 0, B:100, C: 250, D: 1000, E:1500, F: 2500, G: 5000). La línea continua representa el ajuste del modelo logístico no lineal de los datos experimentales

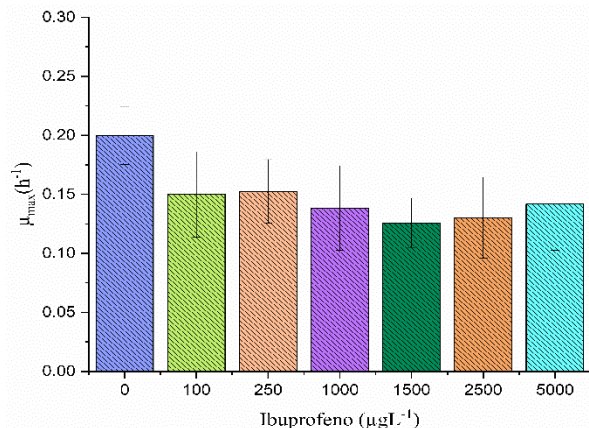
Los valores de  $\mu_{\text{max}}$  de *A. rouxii* en los diferentes tratamientos de IBP se representan en la figura 4. Los valores de  $\mu_{\text{max}}$  en los cultivos con 100, 250, 1000, 1500, 2500 y 5000  $\mu\text{g L}^{-1}$  de IBP no fueron estadísticamente diferentes al valor de  $\mu_{\text{max}}$  el cultivo control. Los intervalos de confianza obtenidos confirman que los valores de  $\mu_{\text{max}}$  no presentan diferencias significativas entre sí. En la tabla 2 se presenta los parámetros cinéticos del crecimiento radial de *A. rouxii* calculados con una confianza del 95% ( $\alpha=0.05$ ).

En el presente trabajo se demostró que el perfil de crecimiento de *A. rouxii* en presencia y ausencia de DCF e IBP puede ser modelado mediante la ecuación logística, sin embargo, a concentraciones elevadas de fármacos ( $>2500 \mu\text{g L}^{-1}$ ) la bondad de ajuste de los datos experimentales con el modelo logístico disminuye considerablemente, haciendo inválido el modelo para representar el crecimiento radial de *A. rouxii*. Hsieh *et al.* [5] modelaron el crecimiento de *Aspergillus* sp. BCRC 31996, *Monascus pilosus* BCRC31527 y *Rhizopus oligosporus* en cultivos líquidos utilizando la ecuación logística. Nagel *et al.* [10] evaluaron la tasa de crecimiento específico de *R. oligosporus*, a partir de la acumulación de  $\text{CO}_2$ , utilizando la ecuación logística. Esto demuestra que tanto datos del crecimiento radial como





de producción del CO<sub>2</sub> permiten modelar el crecimiento de los hongos en medio sólido utilizando esta ecuación.



**FIGURA 4.** Valores de  $\mu_{\max}$  obtenidos de la regresión no lineal del modelo logístico durante el crecimiento radial de *A. rouxii* en medio Lee (2X) en presencia de diferentes concentraciones de IBP. Las barras de error simbolizan los intervalos de confianza estimados ( $p$ -valor > 0.05).

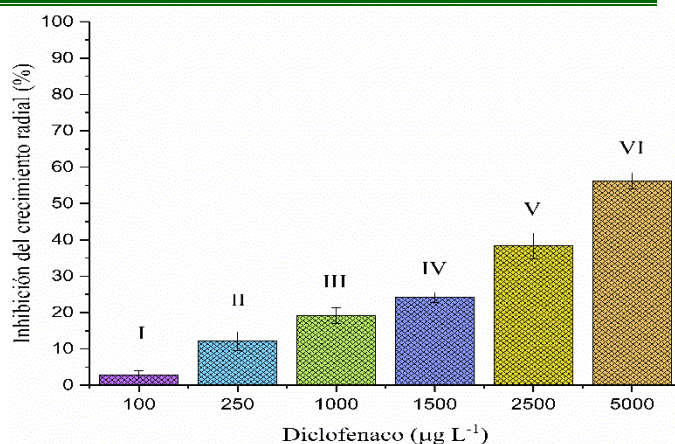
**TABLA 2.** Parámetros cinéticos del modelo logístico en el crecimiento radial de *A. rouxii* en presencia de IBP.

IBP (μg L <sup>-1</sup> )	μ <sub>max</sub> (h <sup>-1</sup> )	Intervalo de confianza 95% (h <sup>-1</sup> )		R <sup>2</sup>	χ <sup>2</sup>
		Inferior	Superior		
0	0.200	0.175	0.224	0.978	0.275
100	0.150	0.114	0.186	0.966	0.365
250	0.153	0.126	0.180	0.981	0.199
1000	0.138	0.102	0.174	0.982	0.207
1500	0.176	0.105	0.147	0.980	0.194
2500	0.135	0.056	0.165	0.981	0.239
5000	0.142	0.103	0.121	0.981	0.210

### 3.2. Inhibición del crecimiento radial de *A. rouxii* por DCF e IBP

El porcentaje promedio de inhibición del crecimiento radial de *A. rouxii* a las 24 h de cultivo con DCF se observa en la figura 5. Los parámetros descriptivos muestran que a la menor concentración de DCF, el porcentaje de inhibición promedio fue de 2.83%. Al aumentar la concentración del fármaco hasta 5000 μg L<sup>-1</sup> la inhibición aumentó 19.81 veces con respecto nivel de inhibición más bajo.

El análisis de varianza (ANOVA) del diseño experimental aplicado reveló que existen diferencias estadísticamente significativas ( $p$ -valor < 0.0001) entre los valores de porcentaje de inhibición de crecimiento radial entre tratamientos. El análisis de comparaciones múltiples de Games-Howell mostró que todos los tratamientos son estadísticamente diferentes entre sí, formando seis subgrupos homogéneos (Figura 5). Lo anterior indica que el crecimiento radial de *A. rouxii* es sensible a todas las concentraciones de DCF probadas. Los intervalos de confianza se muestran en la tabla 3.



**FIGURA 5.** Agrupamiento del porcentaje de inhibición a las 24 h obtenidos mediante la prueba Post Hoc (Games-Howell) en el crecimiento radial de *A. rouxii* en medio Lee (2X) en presencia de diferentes concentraciones de DCF μg L<sup>-1</sup> (I:100, 250, II: 1000,1500, 2500, III: 5000) los tratamientos con el mismo número romano indican que son estadísticamente similares

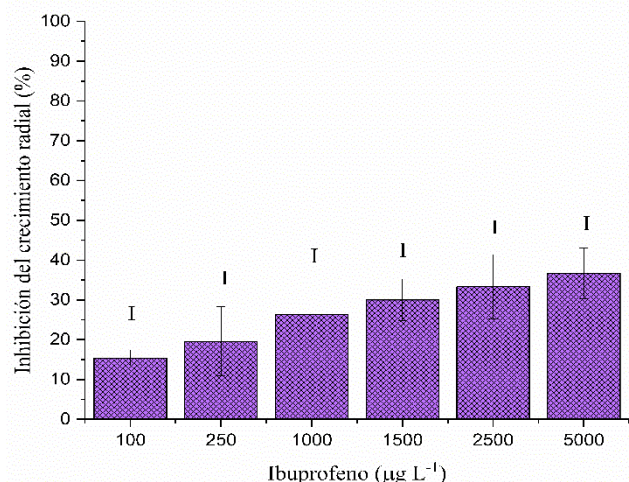
**TABLA 3.** Parámetros cinéticos de la inhibición del crecimiento radial de *A. rouxii* en presencia de DCF

DCF (μg L <sup>-1</sup> )	Inhibición crecimiento radial (%)	Intervalo de confianza 95% (%)	
		Inferior	Superior
100	2.83	1.003	4.675
250	12.07	10.24	13.91
1000	19.15	17.31	20.99
1500	24.16	22.34	25.99
2500	38.32	36.48	40.15
5000	56.24	54.40	58.08

Los parámetros estadísticos del porcentaje de inhibición promedio y los intervalos de confianza evaluados con un  $\alpha = 0.05$  para el crecimiento radial de *A. rouxii* en las diferentes concentraciones de IBP se presentan en la figura 6. En el caso del IBP, el ANOVA mostró que existen diferencias significativas entre los valores promedio de porcentaje de inhibición radial en los tratamientos con IBP ( $p$ -valor < 0.0001). Sin embargo, a través del análisis de comparación múltiple de Games-Howell se observó que estas diferencias no existen, ya que solo se formó un solo subgrupo homogéneo (figura 6). Se tiene una confianza del 95% de que la inhibición radial promedio ocasionada por el IBP se encuentra entre 10.22- 41.85%.

De acuerdo con los resultados mostrados en este estudio, el porcentaje de inhibición del crecimiento radial de *A. rouxii* incrementó linealmente con la concentración de DCF. Un efecto de inhibición contrario resultó con la presencia de IBP. El crecimiento de *A. rouxii* en presencia de este fármaco mostró el mismo nivel de inhibición independientemente de la concentración de estos compuestos. La tabla 4 muestra los valores de intervalos de confianza de la inhibición del crecimiento radial de *A. rouxii* en presencia de IBP.





**FIGURA 6.** Agrupamiento del porcentaje de inhibición a las 24 h obtenidos mediante la prueba Post Hoc (Games- Howell) en el crecimiento radial de *A. rouxii* en medio Lee (2X) en presencia de diferentes concentraciones de IBP  $\mu\text{g L}^{-1}$  (I:100, 250, II: 1000,1500, 2500, III: 5000) los tratamientos con el mismo número romano indican que son estadísticamente similares.

**TABLA 4.** Parámetros cinéticos de la inhibición del crecimiento radial de *A. rouxii* en presencia de DCF

IBP ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Inhibición crecimiento radial (%)	Intervalo de confianza 95%	
		Inferior	Superior
100	15.41	10.22	20.60
250	19.57	14.38	24.76
1000	26.23	21.04	31.42
1500	29.98	24.79	35.17
2500	33.32	28.12	38.51
5000	36.66	31.47	41.85

## 4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos indican que no se puede inferir la inhibición del crecimiento radial de *A. rouxii*, causada por las diferentes concentraciones de DCF e IBP, a partir de los parámetros cinéticos.

Este trabajo es uno de los primeros que reporta la inhibición del crecimiento radial de hongos filamentosos por la presencia de DCF e IBP. Se observó que el efecto en el crecimiento radial de *A. rouxii* depende del tipo de fármaco, así como de su concentración. Con DCF se observó que la inhibición del crecimiento radial aumenta linealmente con respecto a la concentración del fármaco.

Con IBP independientemente de la concentración se observó la misma inhibición de crecimiento radial de *A. rouxii*.

## REFERENCIAS

- [1]. Santos, L. H. M. L. M., Araújo, A. N., Fachini, A., Pena, A., Delerue-Matos, C., & Montenegro, M. C. B. S. M. *Ecotoxicological aspects related to the*

*presence of pharmaceuticals in the aquatic environment.* Journal of Hazardous Materials, 175(1), 45-95. (2010).10.1016/j.jhazmat.2009.10.100

- [2]. Tomasini A. and H.H. León Santiesteban. *The Role of the Filamentous Fungi in Bioremediation*, capítulo 1, pp. 3-22, 2019. En *Fungal Bioremediation: Fundamentals and Applications*. Edited by Araceli Tomasini and H. Hugo León-Santiesteban. CRC Press Taylor & Francis. ISBN: 13-9781138636408.
- [3]. Marco-Urrea, E., Pérez-Trujillo, M., Vicent, T., & Caminal, G. *Ability of white-rot fungi to remove selected pharmaceuticals and identification of degradation products of ibuprofen by *Trametes versicolor**. Chemosphere, 74(6), 765-772. (2009). 10.1016/j.chemosphere.2008.10.040.
- [4]. León-Santiestebán H., Wrobel K., García L.A., Revah S., Tomasini A. *Pentachlorophenol sorption by *Rhizopus oryzae* ENHE: pH and temperature effects*. Water Air & Soil Pollution. 225 (5) 1947, 1-10. (2014). 10.1007/s11270-014-1947-4.
- [5]. Hsieh, J. W., Wu, H. S., Wei, Y. H., & Wang, S. S. *Determination and kinetics of producing glucosamine using fungi*. Biotechnol Prog, 23(5), 1009-1016. (2007). 10.1021/bp070037o
- [6]. Nagel, F.-J., Oostra, J., Tramper, J., & Rinzema, A. *Improved model system for solid-substrate fermentation: effects of pH, nutrients and buffer on fungal growth rate*. Process Biochemistry, 35(1), 69-75. (1999).10.1016/S0032-9592(99)00034-5.





## Evaluación del tiempo de segregación en la cristalización del azúcar de caña

ADALBERTO CORTÉS-RUIZ<sup>1</sup>, EDUARDO HERNÁNDEZ-AGUILAR<sup>2</sup>, JORGE RAMÍREZ-MUÑOZ<sup>3</sup>, ELISEO HERNÁNDEZ-MARTÍNEZ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas, Xalapa, Veracruz, 91000, México

<sup>2</sup>Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas, Orizaba, Veracruz, 94340, México

<sup>3</sup>Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía, Azcapotzalco, CDMX, 02200, México

Autor de Correspondencia: Adalberto Cortés-Ruiz (e-mail: adcoru@gmail.com).

**RESUMEN** En este trabajo se presenta un modelado matemático en el que se modificaron las cinéticas de nucleación y crecimiento para incluir el efecto del tiempo de mezclado macroscópico utilizando el balance de segregación. El tiempo de mezclado se determinó mediante simulaciones de dinámica de fluidos del sistema. El modelo se ajusta a las condiciones de un cristalizador de escala laboratorio con volumen operativo de 5L y se comparan los resultados del modelo con datos experimentales. Mostrando que la inclusión del balance de intensidad de segregación al modelo de la cristalización permite analizar el efecto del tiempo necesario para alcanzar un hipotético mezclado perfecto sobre el perfil de concentración relativa de sacarosa, lo que se refleja en el tamaño promedio del cristal  $D(4,3)$ . De acuerdo a las simulaciones, las condiciones que favorecen el crecimiento del cristal dependen principalmente de las condiciones iniciales del proceso, en específico de la cantidad de semilla agregada. Para las dimensiones del caso de estudio, el modelo presenta inestabilidades conforme la semilla sobrepasa los 100g, pero se logra un tamaño más uniforme.

La industria azucarera forma parte del sector agroindustrial más importante de México, constituyéndolo como el sexto país productor de azúcar a partir de caña y el noveno en consumo a nivel mundial. Donde la mayor parte de los ingenios azucareros de México se concentra en el Estado de Veracruz; además de ocupar el primer lugar nacional en producción de caña de azúcar con un 37.7% [1]. Una parte considerable de estas industrias no cuentan con sistemas de control adecuados que les permita obtener una distribución de tamaño de cristal constante entre cada lote. Por lo general, este trabajo queda a disposición del operador del cristalizador, conocido como maestro tachero. Este operador cuenta con conocimientos empíricos sobre las propiedades adecuadas del jarabe de azúcar basados en observación y prueba-error. Esto genera que las posibilidades de cometer errores sean amplias y en consecuencia la calidad del producto no sea homogénea entre cada lote. Por ello es necesario explorar la sensibilidad del proceso respecto a variables de operación. Esto se puede llevar a cabo mediante el uso de modelos experimentales y matemáticos, siendo estos últimos aquellos que permiten reducir costos y tiempo una vez validados.

[2] propusieron una metodología para la medición de los patrones de flujo de un tanque agitado de escala laboratorio mediante la técnica de fluorescencia inducida por láser y usando agua como fluido de trabajo y a partir de esos resultados estimar el tiempo de mezclado y aplicarlo en los balances de intensidad de segregación de un cristalizador intermitente. Sin embargo, esto último no se llevó a cabo en su trabajo. Mientras que [3] utilizaron simulaciones CFD con el modelo de cerradura de las ecuaciones promediadas de Reynolds  $k-\omega$ SST para un caso similar al de [2].

**PALABRAS CLAVE:** Azúcar de caña, Cristalización, Mezclado, Modelado.

### 1. INTRODUCCIÓN



Existen modelos que describen la hidrodinámica de un proceso de cristalización, pero que en su mayoría han sido aplicados a casos particulares de la industria farmacéutica, donde es más común encontrar productos con bajos rendimientos y donde el diseño de equipos de mezclado tiene un papel más evidente en la reducción de costos. Pero para el caso de la cristalización de azúcar de caña, la mayoría de los modelos utilizados idealizan la parte de la hidrodinámica considerando mezclado perfecto de los productos y de la suspensión.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

El cristizador consta de un tanque cilíndrico con una capacidad operativa de 5L. Con un diámetro (T) de 20cm y diámetro del impulsor (D) de 5cm y el espacio libre entre el impulsor y el fondo del tanque es de 8cm (Figura 1). El sistema de agitación consta de un impulsor axial tipo hélice de 3 paletas.

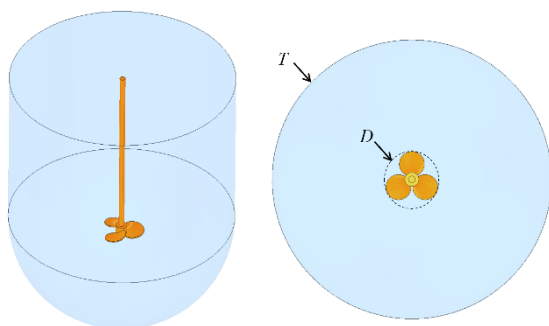


FIGURA 1. Configuración del cristizador con impulsor de hélice.

### 2.1. Estimación del tiempo de mezclado

Considerando una serie de puntos de muestra  $k$  posicionados a lo largo de un plano longitudinal del cristizador se toma la muestra de las concentraciones en estado transitorio del cristizador y se determina la uniformidad promedio del cristizador mediante la ecuación (1):

$$U(t) = \sum_{k=1}^K 1 - \frac{c_{t \rightarrow \infty}^k - c(t)^k}{c_{t \rightarrow \infty}^k} \quad (1)$$

donde  $K$  es el número total de puntos de muestra  $k$  y  $c_{t \rightarrow \infty}^k$  es la concentración en el punto  $k$  cuando se alcanza el estado estacionario en el mezclado.

El método usado en este trabajo para la estimación del tiempo de mezclado es a través de simulaciones de dinámica

de fluidos donde se sigue la concentración de un pulso de entrada en distintos puntos del cristizador.

Para las simulaciones se utilizó Ansys Fluent 17.0 y se seleccionó un esquema de primer orden para los números de turbulencia, un esquema segregado SIMPLE y gradiente espacial basado en celdas de mínimos cuadrados, y para el resto de los parámetros de discretización espacial se usaron los métodos de segundo orden. Se utilizaron las condiciones de no deslizamiento en las paredes y de pared en movimiento para el eje del impulsor.

Se utilizó una malla poliédrica no-estructurada y con interfaz no-conforme entre el dominio estacionario y el dominio rotacional del orden de  $O(3 \times 10^6)$  elementos. Se le dio la denominación de “Fina”, mientras que a otras mallas con menor número de elementos se les denominó Media  $O(8 \times 10^5)$ , semigruesa  $O(5 \times 10^5)$  y gruesa  $O(3 \times 10^5)$ . Todas las mallas utilizaron refinamiento de inflación en las paredes del sistema para resolver la capa límite y también se consideran elementos de 0.1cm de tamaño en el dominio rotacional.

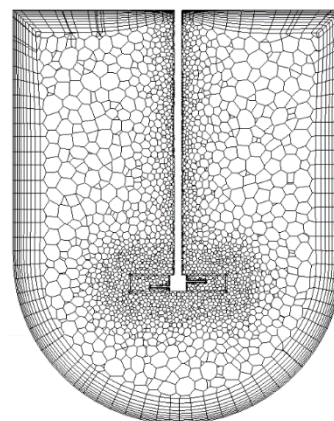


FIGURA 2. Plano superficial de la malla “Gruesa” para las simulaciones CFD

### 2.2. Balance de intensidad de segregación y cinéticas

La intensidad de segregación  $I(t)$ , se define como la variación de la uniformidad en las concentraciones locales de un sistema. Este concepto es ampliamente utilizado en sistemas reactivos y recientemente se ha utilizado en procesos de cristalización [4]. Una solución segregada se caracteriza por la falta de mezcla entre sus componentes, esta falta de mezcla se puede caracterizar por la media del cuadrado de las fluctuaciones de la concentración:

$$\overline{C'^2_A} = \overline{(C_A^2 - C'_A)^2} \quad (2)$$





A través de este concepto introducido por [5] la falta de mezcla se puede cuantificar como, [10]:

$$I(t) = \frac{\overline{C_A'^2}}{\overline{C_{A0}'^2}} \quad (3)$$

Para un sistema intermitente, los únicos términos del balance de segregación son la acumulación y el de la disipación, las cuales puede ser tomada como un modelo de decaimiento de primer orden de la varianza de concentración cuya constante de velocidad es el tiempo de mezcla inverso, [10]:

$$V \frac{d\overline{C_A'^2}}{dt} = -\frac{1}{\tau_{mix}} \overline{C_A'^2} V \quad (4)$$

Tomando en cuenta las cinéticas de cristalización de [6]:

$$B^\circ = \frac{K_b}{(\overline{C^{sat}})^b} (C - C^{sat})^b M_T^J N_r^p \quad (5)$$

$$G = \frac{K_g}{(\overline{C^{sat}})^g} (C - C^{sat})^g N_r^q \quad (6)$$

estas cinéticas promediadas en el tiempo son dependientes del campo de concentración no homogéneo. Al aplicar las desviaciones cuadráticas de la concentración:

$$B^\circ = \frac{K_b}{(\overline{C^{sat}})^b} \left[ (C - C^{sat})^2 + (C' - C'^{sat})^2 \right]^{b/2} M_T^J N_r^p \quad (7)$$

$$G = \frac{K_g}{(\overline{C^{sat}})^g} \left[ (C - C^{sat})^2 + (C' - C'^{sat})^2 \right]^{g/2} N_r^q \quad (8)$$

La derivación de esta expresión de velocidad depende de la teoría desarrollada por [7] y asume que con y sin reacción las covarianzas de las fluctuaciones de los reactivos son las mismas, dadas por:

$$(C' - C'^{sat})^2 = -I(t) (C_0 - C_0^{sat})^2 \quad (9)$$

Sustituyendo la ecuación (9) integrando (4) con  $\overline{C_{A0}'^2}$  como condición inicial, finalmente se obtienen las cinéticas de nucleación y crecimiento que contienen al tiempo de mezclado:

$$B^\circ = \frac{K_b}{(\overline{C^{sat}})^b} \left[ (C - C^{sat})^2 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{mix}}\right) (C_0 - C_0^{sat})^2 \right]^{b/2} M_T^J N_r^p \quad (10)$$

$$G = \frac{K_g}{(\overline{C^{sat}})^g} \left[ (C - C^{sat})^2 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{mix}}\right) (C_0 - C_0^{sat})^2 \right]^{g/2} N_r^q \quad (11)$$

La relación de la concentración con la temperatura está dada por las ecuaciones (12) y (13), que son la conversión de grados Brix a concentración peso.

$$Bx_0 = 60.912 + 0.264T_0 - 0.0007T_0^2 \quad (12)$$

$$C_0 = \frac{Bx_0}{100 - Bx_0} \quad (13)$$

## 2.3. Modelo unidimensional

El modelo macroscópico de cristalización en una dimensión ha sido empleado por diversos autores [9,10]. Las principales simplificaciones que se toman en cuenta en este modelo es la isotropía y el mezclado se toma como estado estacionario y perfectamente distribuido, en consecuencia, se puede omitir el balance de momentum.

Al aplicar el método de los momentos, el balance de población para un sistema intermitente se reduce al siguiente sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{dm_0}{dt} = B^\circ \quad (14)$$

$$\frac{dm_i}{dt} = iGm_{i-1} \quad (15)$$

El balance de materia y energía se describen como (16) y (17) respectivamente:

$$\frac{dC}{dt} = -\rho_c \alpha_V fG [3m_2 - B^\circ L_0^3] \quad (16)$$

$$VC_p \rho \frac{dT}{dt} = -\Delta H_c \rho_c \alpha_V fG [3m_2 - B^\circ L_0^3] - U_1 A_1 (T - T_j) \quad (17)$$

donde  $T_j$  es la temperatura del sistema de enfriamiento y es descrita por la ecuación (18):

$$V_j C_p \rho_j \frac{dT_j}{dt} = C_p^j F_j \rho_j (T_{ji} - T_j) + U_1 A_1 (T - T_j) + U_2 A_2 (T_{amb} - T_j) \quad (18)$$

siendo  $T_{ji}$  es a temperatura de entrada del sistema de enfriamiento y su comportamiento a lo largo del tiempo se puede ver en la Figura 3, considerando tres tipos de perfil (natural, lineal y cúbico).

Las condiciones iniciales consisten en el conjunto de los momentos de iniciales en el cristizador. Estos son dependientes de las propiedades físicas de la semilla y de la masa ingresada. En la ecuación (19) se tiene al momento inicial 0 como una función de la masa de la semilla  $M_{semilla}$ , el volumen del cristizador  $V$ , el factor de forma volumétrico  $\alpha_V$ , la densidad del cristal  $\rho_c$  y el tamaño inicial  $L_0$ .

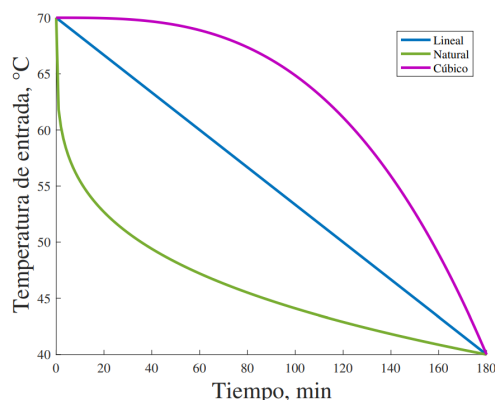




$$m_0^0 = \frac{M_{semilla}}{\rho_c \alpha_v L_0^3 V} \quad (19)$$

Los demás momentos se pueden obtener a partir del primer momento por medio de la ecuación (20)

$$m_i^0 = m_{i-1}^0 L_0 \quad (20)$$

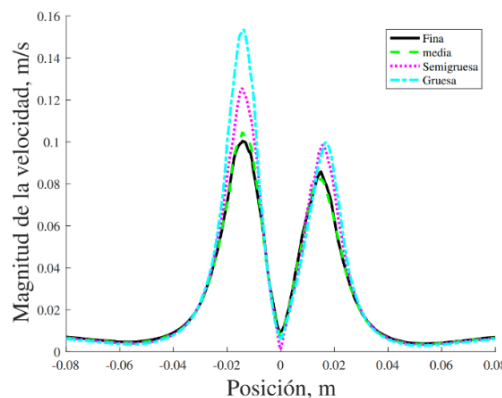


**FIGURA 3.** Perfiles de enfriamiento de la corriente de entrada a la camisa de enfriamiento.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

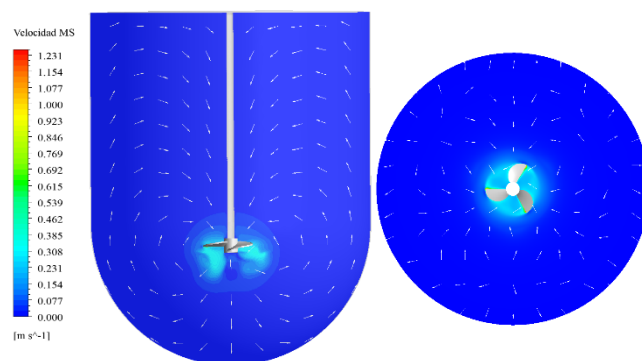
Las simulaciones consideraron agua como fluido de trabajo y el recipiente completamente lleno a una velocidad de 600RPM. Se utilizaron alrededor de 200 iteraciones para alcanzar un residual en la ecuación de continuidad del orden de  $O(10^{-4})$  y los valores aceptables en la independencia de malla.

La malla relativamente gruesa (Figura 2) ofrece valores promedio de 3.64% de error y se obtienen patrones de flujo similares, encontrando en la Figura 4 que la mayor diferencia respecto a la malla fina se encuentra en los alrededores del impulsor. Se consideró esta área debido a que es la zona de mezclado cerca del impulsor la que tiene mayores gradientes de velocidad.



**FIGURA 4.** Magnitud de la velocidad del fluido para distintas mallas. Medido debajo del impulsor.

Las líneas de corriente en la Figura 5 representan el flujo en el promedio temporal. En él se encuentran superpuestas las fluctuaciones de velocidad turbulenta asociadas con remolinos de varios tamaños y fuerzas. Se observa un patrón de flujo axial con dos vórtices de la escala del impulsor a los costados, se debe principalmente a la forma de semiesfera del fondo del tanque.



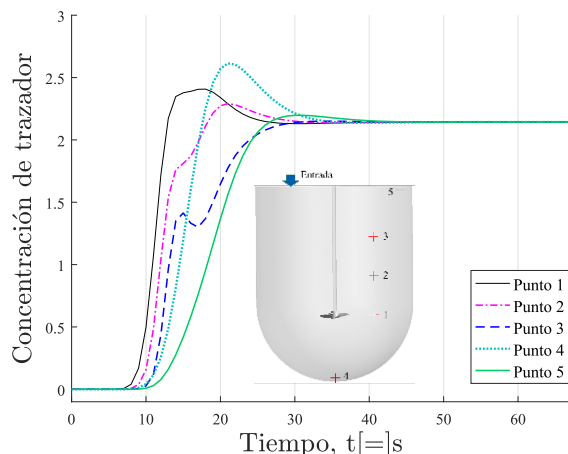
**FIGURA 5.** Patrones de velocidad tangencial de marco estacionario para  $N_r = 600\text{RPM}$

Considerando que la estimación del tiempo de mezclado macroscópico es alrededor del 95% del tiempo de mezclado observado, al sistema le toma aproximadamente 0.633 minutos en homogeneizar la concentración de la sustancia trazadora en todos los puntos de muestra (Figura 6), por lo que se puede considerar a este como el tiempo de mezclado.

Las cinéticas de nucleación y crecimiento propuestas, se obtienen los parámetros mostrados en la Tabla 1 al ajustarlos a datos experimentales. Los cuales corresponden a



experimentos con 1.851g de semilla, perfil de enfriamiento natural, y un tiempo de mezclado de 0.633min.



**FIGURA 6.** Concentración del trazo para la estimación del tiempo de mezclado.

**TABLA 1.** Parámetros de las cinéticas de crecimiento y nucleación para enfriamiento natural.

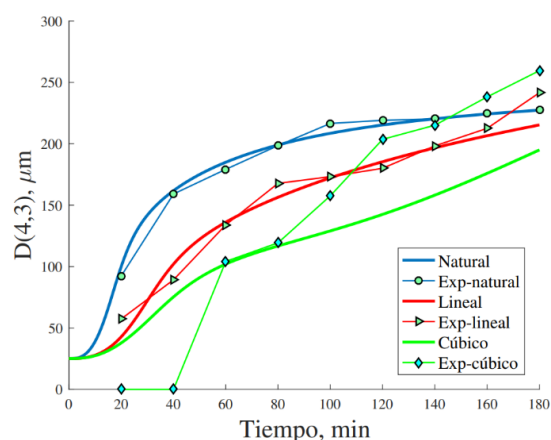
Parámetro	Valor
$K_b$	10
$K_g$	0.107
$b$	0.0021
$g$	1.7
$J$	0.051
$q$	$3 \times 10^{-2}$
$p$	0.021

Es posible observar en la Figura 7 que, con los parámetros obtenidos para el perfil de enfriamiento natural, el modelo es capaz de seguir la tendencia para el perfil lineal utilizando las mismas constantes, mientras que para el perfil cúbico se presentan serias dificultades para describir el comportamiento experimental, ajustando sólo dos datos en toda la serie. Esto puede deberse a que los parámetros para el perfil natural no son válidos para el perfil cúbico, indicando la dependencia hacia la temperatura es más sensible.

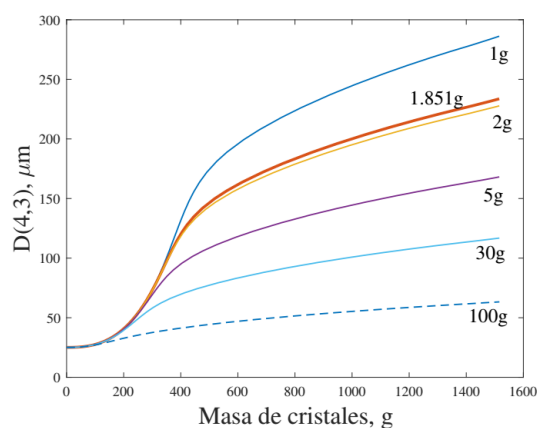
El estado de equilibrio de la  $D(4,3)$  depende de las condiciones iniciales del sistema y del perfil de enfriamiento, teniéndose mayor sensibilidad en el tamaño inicial de la semilla de cristal y de la masa de semilla. Cuando se varía únicamente la masa de semilla de cristal se observa que a mayor cantidad de esta se obtiene un crecimiento más lento

y tiende a ser menor el estado de equilibrio de la  $D(4,3)$  como se puede apreciar en la Figura 8.

Esto se debe a que a mayor masa, mayor será el momento 0 que indica la cantidad de cristales por  $\text{cm}^3$  en el cristalizador incrementando la tasa de cambio en los momentos  $i=1, 2, 3, 4$  que están relacionados con el crecimiento, estos al aumentar, debido a que la  $D(4,3)$  es inversamente proporcional al momento 3, mientras que  $m_4 < m_3$  se obtendrán valores menores. Por otro lado, desde un punto de vista mesoscópico, se deduce que la distancia cristal-cristal se reduce y por lo tanto la distancia de transporte difusivo de la sacarosa soluble al cristal, por lo que estos tenderán a crecer de manera más lenta.

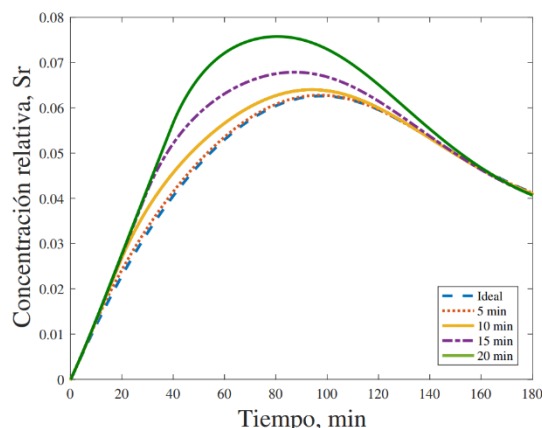


**FIGURA 7.** Ajuste a datos experimentales para perfil natural (línea azul) y 1.851g de semilla, obteniéndose un coeficiente de determinación de  $R^2=96\%$ .



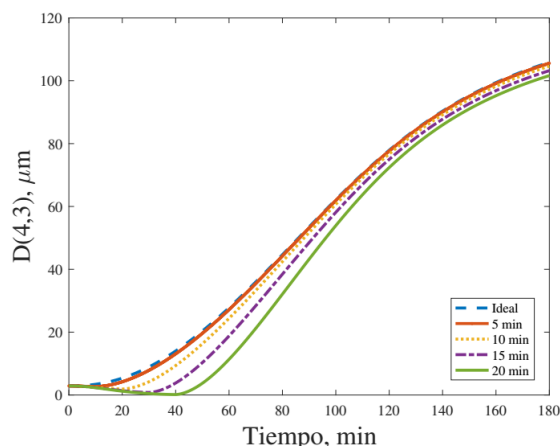
**FIGURA 8.** Plano de fase de masa de cristales generados y  $D(4,3)$  considerando variaciones en la masa inicial de semilla





**FIGURA 9.** Efecto de las variaciones del tiempo de mezclado en la concentración relativa.

Los efectos son apreciables en la concentración relativa (Figura 9). A medida de que el tiempo de mezclado es mayor, se genera un punto máximo que puede deberse a el efecto de estancamiento promedio de la solución, mientras que el tamaño de la  $D(4,3)$  tiende a disminuir conforme el efecto del mezclado decrece. Cuando el tiempo de mezclado tiende a ser menor, el modelo se comporta como en las cinéticas de [6].



**FIGURA 10.** Efecto de las variaciones del tiempo de mezclado en el tamaño promedio del cristal  $D(4,3)$ .

El tiempo de mezclado macroscópico no afecta al estado de equilibrio de la  $D(4,3)$ . El efecto principal se ve en la dinámica del proceso, siendo un efecto semejante a los parámetros de las cinéticas de nucleación y crecimiento. Por lo que, un balance de segregación en las cinéticas de nucleación y crecimiento puede generar un efecto de tiempo de retraso en el comportamiento del tamaño de cristal, sin embargo, no es

posible describir con claridad los efectos de en los que existan zonas altamente segregadas debido a propia naturaleza de los balances macroscópicos. Para tales fines, se requiere el empleo de un enfoque que considere la localización de estas zonas añadiendo una coordenada de posición externa.

**TABLA 2.** Nomenclatura.

Símbolo	Descripción	Unidades
$C$	Concentración de sacarosa	$\text{g}_{\text{sacarosa}}/\text{g}_{\text{agua}}$
$C_{\text{sat}}$	Concentración de saturación	$\text{g}_{\text{sacarosa}}/\text{g}_{\text{agua}}$
$Bx(T)$	Concentración en grados Brix	$^{\circ}\text{Brix}$
$B^{\circ}$	Velocidad de nucleación lineal	$\#/(\text{cm}^3 \text{ min})$
$G$	Velocidad de crecimiento	$\#/(\text{cm}^3 \text{ min})$
$m$	Momento $i$	$\#(\text{cm}^3/\text{cm}^3)$
$M_{\text{semilla}}$	Masa de semilla	$\text{g}$
$T$	Temperatura del cristizador	$^{\circ}\text{C}$
$T_j$	Temperatura del sistema de enfriamiento	$^{\circ}\text{C}$
$T_{\text{amb}}$	Temperatura ambiente	$^{\circ}\text{C}$
$N_r$	Velocidad angular de agitación	RPM
$U$	Coefficiente global de transferencia de calor	$\text{Cal}/(\text{cm}^2\text{C})$
$D(4,3)$	Promedio del tamaño de cristal volumen/área	$\mu\text{m}$
$\tau_{\text{mix}}$	Tiempo de mezclado	min
$L$	Longitud promedio de los cristales	cm
$L_0$	Longitud promedio inicial de los cristales	
$A$	Área superficial	$\text{cm}^2$
$Sr$	Concentración relativa	-
$\alpha_v$	Factor de forma volumétrica	-

## 4. CONCLUSIONES

Las cinéticas de cristalización juegan un papel importante en el comportamiento de la cristalización y que el mezclado macroscópico tiene un efecto en la dinámica del tamaño medio volumétrico  $D(4,3)$ . Las tendencias indican que los efectos de mezclado no tienen impacto sobre el estado de equilibrio de la  $D(4,3)$ , sin embargo, estos efectos son notorios en el primer tercio del tiempo del proceso, debido a que el tamaño de cristal comienza a mostrar ligeros decaimientos a medida de que el tiempo de mezclado aumenta. Al incorporar este efecto en las cinéticas de crecimiento y nucleación, el modelo representa una mejora de un planteamiento ya existente. Un modelo macroscópico puede ayudar al entendimiento de las tendencias de las principales variables, pero no se debe utilizar como única herramienta para el control de un proceso de cristalización intermitente por enfriamiento en general, sino que, se deben evaluar el diseño del cristizador y del impulsor para poder obtener un mezclado uniforme y reducir los errores de muestreo.





## REFERENCIAS

### Artículos

- [1]. Aguilar-Rivera N, *Índice de diversificación de la agroindustria azucarera en México*. Agricultura, sociedad y desarrollo 11: 441-462 (2014).
- [2]. Nikolić D, Cogoni G, and Frawley P, *Mixing Time—Experimental Determination and Applications to the Modelling of Crystallisation Phenomena*. Preprints (2016). 10.20944/preprints201611.0022.v1
- [3]. Camacho C, Diana M, Y. Ma C, Mahmud T, and Roberts J K, *Digital Design of Batch Cooling Crystallization Processes: Computational Fluid Dynamics Methodology for Modeling Free-Surface Hydrodynamics in Agitated Crystallizers*. Organic Process Research & Development 24: 2565-2582. (2020). 10.1021/acs.oprd.0c00240
- [4]. Teychen S, Rodriguez-Ruiz I, Ramamoorthy R K. *Reactive crystallization: From mixing to control of kinetics by additives*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, Elsevier, 46: 1-19 (2020) ff10.1016/j.cocis.2020.01.003
- [5]. Danckwerts, P. V. *The definition and measurement of some characteristics of mixtures*. Applied Scientific Research, Section A 3: 279-296. (1952). <https://doi.org/10.1007/BF03184936>
- [6]. Qiu Y, and Rasmuson Å C, *Estimation of crystallization kinetics from batch cooling experiments*. AIChE Journal 40: 799-812. (1994). <https://doi.org/10.1002/aic.690400507>
- [7]. Toor, H. L. *Turbulent mixing of two species with and without chemical reactions*. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals 8: 655-659. (1969). 10.1021/1160032A009
- [8]. Rawlings, James B., Stephen M. Miller, and Walter R. Witkowski. *Model identification and control of solution crystallization processes: a review*. Industrial & Engineering Chemistry Research 32: 1275-1296. (1993). 10.1021/ie00019a002
- [9]. Abbas A, and Romagnoli A J, *Multiscale modeling, simulation and validation of batch cooling crystallization*. Separation and purification technology 53: 153-163. (2007). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.06.027>

### Libros

- [10]. Ingham J, Dunn I J, Heinzle E, Přenosil J E, & Snape, J B. Chemical engineering dynamics: an introduction to modelling and computer simulation. Vol. 3. John Wiley & Sons, 3 Edition (2008). ISBN: 9783527614219.





## Gasificación catalítica de 2-metoxi-4-metilfenol para producir $H_2$ : Catalizadores novedosos y modelamiento termodinámico

MARCOS GERARDO NAVARRO SALAZAR<sup>1</sup>, ALFONSO TALAVERA LÓPEZ<sup>2</sup>, ÁLAN CALZADA HERNÁNDEZ<sup>3</sup> Y BENITO SERRANO ROSALES<sup>1, 2, 3\*</sup>.

<sup>1</sup>Universidad Autónoma de Zacatecas, Maestría en Ciencia y Tecnología Química, Unidad Académica de Ciencias Químicas, Carretera a Guadalajara Km. 7, Ejido La Escondida, Zacatecas, Zac., 98160, México

<sup>2</sup>Universidad Autónoma de Zacatecas, Programa de Ingeniería Química, Unidad Académica de Ciencias Químicas, Carretera a Guadalajara Km. 7, Ejido La Escondida, Zacatecas, Zac., 98160, México

<sup>3</sup>Universidad Autónoma de Zacatecas, Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, Unidad Académica de Ciencias Químicas, Carretera a Guadalajara Km. 7, Ejido La Escondida, Zacatecas, Zac., 98160, México

Autor de Correspondencia: Marcos Gerardo Navarro Salazar (themacros123@gmail.com).

Este trabajo fue financiado por CONACYT, bajo el convenio **221690 Ciencia Básica 2013**. Se agradece al CONACYT por la beca #1009126 otorgada a MGNS y a la beca ELAP-Canadá 2020.

**RESUMEN** La crisis energética que enfrenta la humanidad, ante el inminente agotamiento de los combustibles fósiles requiere de la búsqueda de fuentes alternativas y renovables de energía. La producción de  $H_2$  como vector energético es una gran alternativa para sustituirlos. La gasificación de biomasa es un proceso de conversión termoquímica, donde se produce una mezcla de gases conteniendo principalmente  $H_2$  y además  $CO$ ,  $CO_2$  y  $CH_4$ . En el presente trabajo se sintetizaron catalizadores novedosos de base 5%Ni/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  promovidos con 0.25% en peso de Ru y co-promovidos con La o Ce a distintas proporciones (0.75% o 1.25%) mediante el método de impregnación y co-impregnación húmeda incipiente y se evaluaron en el reactor CREC-Riser Simulator, realizando experimentos de gasificación de 2-metoxi-4-metilfenol (2M4MF), monómero de la lignina, a temperaturas de reacción de 550°C, 600°C y 640°C y distintos tiempos de reacción (5s, 10s, 20s, 30s y 40s) mostrándose los resultados de las fracciones molares de  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  y  $CH_4$ . Se reporta que los catalizadores de 5%Ni/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ , 5%Ni-0.25%Ru/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  y 5%Ni-0.25%Ru-0.75%Ce/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  permiten obtener fracciones molares de  $H_2$  de 0.64, 0.67 y 0.71 respectivamente. Lo anterior indica el efecto benéfico de la adición de Ru y Ce como promotores. Cabe resaltar, que la mayor producción de  $H_2$  se obtuvo con el catalizador de 5%Ni-0.25%Ru-0.75%Ce/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  a 550°C y 20s de

reacción. Se propuso un modelo termodinámico para predecir las composiciones en equilibrio de los productos de la gasificación de 2M4MF, basado en la reacción primaria y en un conjunto de reacciones secundarias linealmente independientes. Las variables fueron los coeficientes estequiométricos para cada compuesto y se consiguió una predicción razonable de las tendencias y valores de los datos experimentales. Esto es muy prometedor para establecer criterios de escalamiento del reactor.

**PALABRAS CLAVE:** Gasificación, 2-metoxi-4-metilfenol, Hidrógeno, Níquel, Modelo Termodinámico.

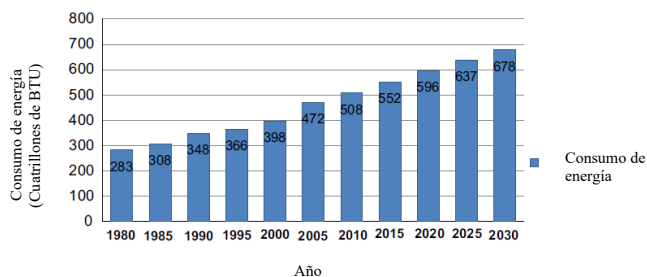
### 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad la energía es el factor con mayor importancia para el desarrollo económico y la prosperidad de cualquier país en el mundo<sup>1</sup>.

Según estudios realizados por el Departamento de Energía de los Estados Unidos, la energía total requerida en el mundo se estima que aumentará en un 44% durante el periodo de los años 2006-2030<sup>1</sup>. Esto se muestra en la figura 1.







**FIGURA 1.** Proyección del consumo energético hacia el año 2030<sup>1</sup>.

Hoy en día, los combustibles fósiles son la principal fuente de producción de energía en el mundo y representan más del 75%. Sin embargo, son una fuente de energía no renovable. Esta problemática ha ocasionado la necesidad de nuevas alternativas para la producción de energía<sup>2</sup>.

## 1.1. Energía Solar.

Generalmente la energía solar tienen un rango energético de 120 petawatts<sup>1</sup> ( $120 \times 10^{15}$  Watts), sin embargo, no siempre se obtendrá la misma cantidad de radiación solar, pues depende del lugar, condiciones climáticas, estaciones del año, etc. Debido a esto, no se puede predecir la cantidad de energía que se estará generando día con día.

## 1.2. Energía Eólica.

Se trata de un tipo de energía cinética que se produce por el efecto de las corrientes de aire. Su principal aplicación es para la generación de energía eléctrica<sup>3</sup> mediante turbinas, las cuales convierten la energía cinética de las corrientes de aire en energía eléctrica. Se estima que hoy en día y con las tecnologías tan avanzadas, el potencial de la energía eólica para generación de electricidad está en el orden de 65,000 MW<sup>3</sup>.

Sin embargo, este tipo de energía es más intermitente que la solar, el viento no es una fuente constante, no se presenta en todos los lugares, depende de la estación del año, no siempre tiene las mismas velocidades y no siempre son altas.

## 1.3. Energía Mareomotriz.

La energía mareomotriz se produce como consecuencia del movimiento generado por las mareas y al igual que la eólica, utiliza turbinas para convertir la energía cinética en eléctrica. Se ha calculado una producción promedio de 240 MW<sup>4</sup>.

Adicionalmente, la disponibilidad de estas fuentes de energía es limitada, puesto que no todos los lugares cuentan con presas, lagos, ríos o mares cercanos para poder implementar este tipo de energía.

## 1.4. Energía Nuclear.

Se obtiene en forma de calor proveniente de los enlaces que mantienen unidos al núcleo del átomo. Estados Unidos es el país con mayor número de plantas nucleares en el mundo y que producen una cantidad de energía eléctrica de  $100 \times 10^3$  MW, lo que representa casi el 20% de su demanda energética<sup>5, 6</sup>. Sin embargo, la principal problemática es el gran nivel de desechos radiactivos generados, los cuales no suelen recibir el tratamiento requerido y genera una gran contaminación ambiental<sup>5, 6</sup>.

## 1.5. Hidrógeno.

La combustión del hidrógeno reduce significativamente las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, posee un alto contenido energético (Tabla I), es un portador de energía y puede ser producido por varias fuentes.

**TABLA I.** Cantidad de energía almacenada del H<sub>2</sub> en comparación a los combustibles fósiles<sup>7</sup>.

	Energía almacenada			
	Masa [kWh/kg]	Volumen [kWh/m <sup>3</sup> ]	Volumen [kWh/Nm <sup>3</sup> ]	Densidad [kg/m <sup>3</sup> ]
H <sub>2</sub> líquido (1 bar, -252.8°C)	33.59	2.735	3	70.71
H <sub>2</sub> gas (300 bar, 25°C)		0.690		20.55
H <sub>2</sub> gas (700 bar, 25°C)		1.611		47.96
Gas natural (1 bar, 25°C)	13.93	9.100	10	0.65
Butano líquido (25°C)	12.73	7.000	33	550
Gasolina	12.36	9.270	---	750

\*Donde Nm<sup>3</sup> corresponde al volumen normal de un gas no condensable a 0°C y a nivel del mar.

Se puede observar que el hidrógeno es capaz de almacenar aproximadamente el triple de energía por unidad de masa (33.59 kWh/kg) que la gasolina (12.36 kWh/kg), pero a su vez es el más ligero, lo que ocasiona que la energía almacenada por unidad de volumen sea la menor de todas (3 kWh/Nm<sup>3</sup>)<sup>7</sup>.

Debido a las grandes ventajas tanto energéticas, ambientales y de disponibilidad, se opta por elegir al hidrógeno como una fuente potencial alternativa y sustentable





para sustituir a los combustibles fósiles como los principales abastecedores de energía en el mundo.

## 1.6. Producción de Hidrógeno.

Hoy en día se producen alrededor de 40 millones de toneladas de hidrógeno, las cuales representan un valor energético de  $5,000 \times 10^{12}$  J<sup>7</sup>.

Actualmente, alrededor del 98% del hidrógeno es producido de los combustibles fósiles, proviene el 40% de gas natural o refinado de hidrocarburos, 30% del petróleo, 28% de carbón y el 2% restante distribuido en distintas fuentes<sup>7-9</sup>.

Sin embargo, los combustibles fósiles en un futuro se van a agotar y por lo mismo, se han propuesto maneras alternativas para sustituirlos: procesos biológicos, fotocátalisis, gasificación de biomasa, electroquímicos, etc.

## 1.7. Gasificación de biomasa.

La gasificación es un proceso de conversión termoquímico de biomasa a su fase gaseosa, donde se produce una mezcla de gases de CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, vapores orgánicos, alquitranes (benceno y aromáticos), vapor de agua, H<sub>2</sub>S, residuos de sólidos y otras trazas de especies (HCN, NH<sub>3</sub>, etc.)<sup>10</sup>.

Este proceso aumenta la producción de energía a más de 60% mientras que la combustión tiene un conversión del 40%. La gasificación se lleva a cabo mediante 3 etapas: secado, desvolatilización y gasificación. Esta última etapa por sí misma se constituye por las reacciones de reducción y oxidación. La temperatura de gasificación va desde 500 a 900°C.

En el presente trabajo se reporta la gasificación de 2M4MF, sus características y se demuestra la actividad de catalizadores novedosos basados en Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, promovidos con Ru y parejas de metales Ru-Ce y Ru-La.

## 2. ANTECEDENTES

Actualmente existen diversos estudios acerca de la producción de hidrógeno a través de la gasificación de biomasa, utilizando distintos tipos de biomasa, catalizadores y reactores.

Se utilizó un cultivo energético con el fin de generar combustible rico en hidrógeno mediante gasificación catalítica y no catalítica, el catalizador utilizado fue níquel, no soportado pero impregnado con átomos de Cerio (CeO<sub>2</sub>-NiO)<sup>11</sup>. En este estudio se demuestra que el catalizador proporciona una gran área superficial y una alta eficiencia catalítica a bajas temperaturas.

Se realizó gasificación catalítica de celulosa utilizando CeO<sub>2</sub> acoplado en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con distintas proporciones de Ce/Fe<sup>12</sup> y se concluyó que a relaciones Ce:Fe en proporción 3:7 se obtiene la mayor producción de H<sub>2</sub> (28.58 mmol a 800°C).

Se realizó gasificación de residuos sólidos municipales (MWD) utilizando catalizadores en base de níquel (NiO) soportados en dolomita modificada (MD)<sup>13</sup> y los resultados indicaron que este tipo de catalizador elimina significativamente la producción de alquitranes y aumenta la producción de H<sub>2</sub>.

## 2.1. CREC-Canadá y UAZ-México.

Se realizó la gasificación catalítica de vapor utilizando glucosa y 2M4MF<sup>10</sup>, en un reactor CREC Riser Simulator usando catalizadores de níquel soportados en gamma alúmina (Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) promovido por La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los resultados muestran que se aumentó el porcentaje de conversión de glucosa a 97% sin la formación de alquitranes a 650°C, y así mismo, la gasificación del 2M4MF tiene un porcentaje de conversión del 85.5% con la formación de 8.3% de alquitranes.

Se sintetizaron catalizadores de base 5%Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovidos con La y Ce al 2% en peso y se probaron en la gasificación de glucosa. Los resultados muestran que la gasificación de biomasa utilizando catalizadores en base Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovidos con 2% de La y Ce permiten una mejor dispersión del Ni sobre el soporte<sup>14</sup>. La fracción molar de H<sub>2</sub> reportada fue de 0.5 a 20s de reacción y temperatura de 600°C.

Así mismo, se estudiaron catalizadores basados en Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovidos con Ru (0.25%, 0.5% y 1% en peso) aplicados en la gasificación de 2M4MF<sup>15</sup>. Los resultados muestran que la adición de 0.25%Ru permitió disminuir el tamaño de cristal del Ni así como la densidad catalítica. Además se observó una disminución del 60% en la producción



de coque. Se reporta una fracción de  $H_2$  de 0.56 a 20s de reacción y  $600^\circ C$ .

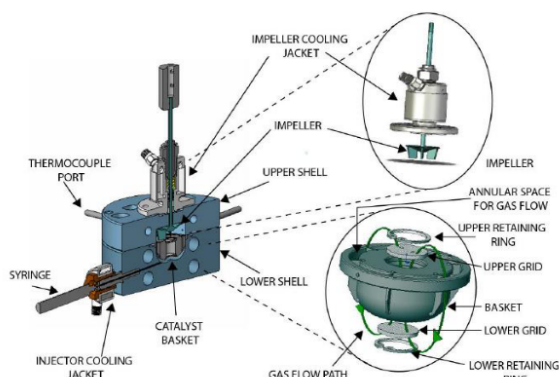
Está demostrado que los catalizadores de níquel promueven la reacción de gas de síntesis en el proceso de gasificación y son efectivos en la conversión de alquitranes<sup>16</sup>.

En el presente trabajo se promovieron a los catalizadores de 5%Ni/ $\gamma$ -alúmina con los metales de transición cerio (Ce), lantano (La) y rutenio (Ru) y así, mediante experimentación se pudo observar cual catalizador proporciona una mayor producción de hidrógeno en la gasificación de 2M4MF.

## 3. METODOLOGÍA

Los catalizadores fueron sintetizados por el método de impregnación por humedad incipiente<sup>10, 14, 15</sup> y se llevó a cabo en condiciones de vacío. El metal activo de los catalizadores es Ni mientras que el soporte es  $\gamma$ - $Al_2O_3$  fluidizable (Sasol Catalox SSCa5/200), los cuales fueron promovidos con Ru, Ce y La a distintas cargas. Como precursores de los metales se emplearon  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (CAS: 13478-00-7),  $RuCl_3 \cdot H_2O$  (CAS: 14898-67-0),  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (CAS: 10294-41-4) y  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (CAS: 102777-43-7) de Sigma Aldrich. Se midió el carbono orgánico total (TOC) a los catalizadores después de la gasificación.

Los experimentos de gasificación se llevaron a cabo en un CREC-Riser Simulator (figura 2). El equipo es un reactor de lecho fluidizado y capacidad de  $50.7 \text{ cm}^3$  con carga de 1 g de catalizador<sup>15, 16</sup>.



**FIGURA 2.** Representación sistemática del reactor CREC-Riser Simulator<sup>15, 16</sup>.

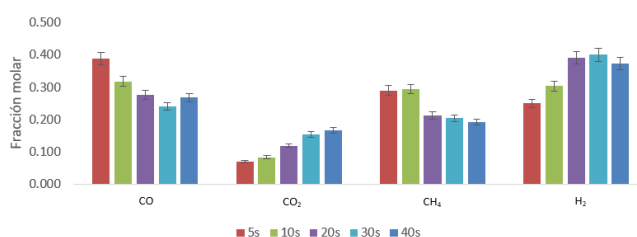
Los detalles y operación del reactor se proporcionan en <sup>10, 14, 15</sup>. Se inyecta la muestra al reactor, ocurren las reacciones y de la caja de vacío se colectan las muestras de gas que se analizan en el cromatógrafo de gases (GC) Agilent 7820, el cual consta de 2 columnas, una CP-Molsieve 5Å para varios gases permanentes ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  y  $CH_4$ ), y otra Porabond para hidrocarburos de hasta seis carbonos. El gas acarreador de las columnas es Nitrógeno ( $N_2$ ), el quipo cuenta a su vez, con dos detectores conectados en paralelo: de Conductividad Térmica (TCD) y de Ionización de Flama (FID).

## 4. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

### 4.1. Resultados de la gasificación de 2M4MF.

La actividad de los catalizadores se evaluó considerando los compuestos  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  y  $CH_4$  que son los gases permanentes producidos en la gasificación. También se detectaron  $H_2O$ ,  $O_2$ , Ar, y mezclas de los productos gaseosos al final de cada experimento.

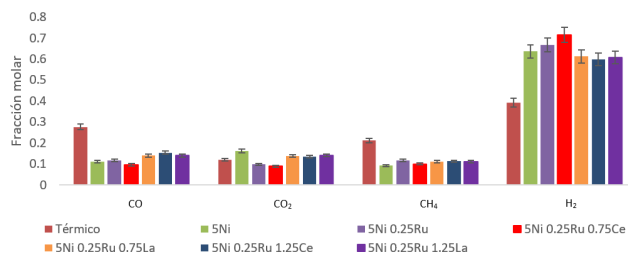
Se realizó la gasificación no catalítica (térmica) de 2M4MF a temperaturas de  $550^\circ C$  a distintos tiempos de reacción (figura 3).



**FIGURA 3.** Fracciones molares de los compuestos para la gasificación no catalítica de 2M4MF a  $550^\circ C$  y distintos tiempos de reacción.

Se puede observar que a 5s, los principales gases producidos son  $CO$  y  $CH_4$ , indicando que se ha efectuado la oxidación parcial en mayor medida que la oxidación total. A 20s se reporta un incremento en la fracción molar de  $H_2$  y a partir de ahí se mantiene prácticamente constante (0.45).

Los experimentos de gasificación catalítica para 2M4MF se realizaron con una relación vapor/biomasa de 1, relación catalizador/biomasa de 1.3 (50 mg de catalizador) y a distintos tiempos de reacción (5, 10, 20, 30 y 40 s). La comparación de los resultados obtenidos a 20s y con todos los catalizadores se muestra en la figura 4.



**FIGURA 4.** Fracciones molares de los compuestos en la gasificación de 2M4MF a 550°C, S/B=1.3 y tiempos de reacción de 20s.

Se puede observar que el catalizador de 5%Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> incrementa la fracción molar de H<sub>2</sub> en 60% comparada con aquella obtenida en los experimentos térmicos, alcanzando una fracción de 0.64. Lo anterior indica que el níquel favorece la producción de H<sub>2</sub> y reduce significativamente la producción de gases como CO y CH<sub>4</sub>.

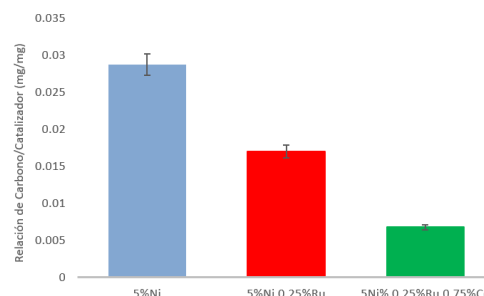
Con la adición de Ru como promotor, la producción de H<sub>2</sub> aumenta en 5% (0.67) con respecto al catalizador con únicamente Ni, además de que también disminuyen las fracciones de CH<sub>4</sub>, CO y CO<sub>2</sub>.

La adición de Ce en un porcentaje de 0.75% consigue una fracción molar máxima de H<sub>2</sub> de 0.71, aumentando en 6% la producción con respecto al catalizador promovido con 0.25%Ru.

La adición de 0.75% de La reduce la fracción mol con respecto a aquella obtenida con 0.75% de cerio, lo que indica que el tipo de promotor afecta considerablemente la composición del sistema y en este caso, el cerio favorece la producción de H<sub>2</sub>.

Según se observa, el porcentaje de 0.75% de cerio parece estar cercano a un valor óptimo, ya que posteriores incrementos a 1.25% de cerio o lantano reducen la producción de H<sub>2</sub> a un valor promedio de 0.60. En síntesis, el catalizador que proporcionó la mayor fracción molar de H<sub>2</sub> fue el de 5%Ni-0.25%Ru-0.75%Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La siguiente figura muestra la relación del carbono orgánico total (TOC)/Catalizador para los diferentes catalizadores.



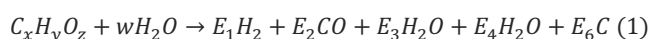
**FIGURA 5.** Relación Carbono/Catalizador para los diferentes catalizadores en la gasificación de 2M4MF a 550°C, S/B=1, Cat/B=1.3 y tiempo de reacción de 20s.

Se observa que el carbono depositado disminuye conforme se agregan los metales en la secuencia Ru y luego Ce. Lo anterior favorece las reacciones químicas debido a que el carbono depositado desactiva el Ni.

El principal efecto del catalizador con Ru como promotor es la eliminación del coque de la superficie como resultado de la reacción de Boudouard ( $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ ) y de desplazamiento de agua-gas ( $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$ ). Por lo tanto, se observa que hay un incremento en la fracción molar del hidrógeno<sup>14</sup>.

## 4.2. Modelo Termodinámico.

Se consideró la ecuación estequiométrica de la reacción primaria para la gasificación de biomasa (ecuación 1). Todos los compuestos son gaseosos con excepción del carbono que se encuentra en fase sólida.



Donde  $E_i$  es el coeficiente estequiométrico del compuesto "i". Además se toman en cuenta las reacciones linealmente independientes, determinadas con el método de Gauss-Jordan y que se presentan a continuación.

**TABLA II.** Reacciones linealmente independientes.

Nombre de la reacción	Reacción química
Desplazamiento de agua a gas (WGS)	$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$
Reformado de metano a vapor (SRM)	$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$
Gasificación de carbono	$C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$

Partiendo de la expresión de la constante de equilibrio de reacción en función de las fracciones molares, para una mezcla gaseosa ideal (ecuación 2), de acuerdo a las reacciones independientes:





$$K_j = \prod_i (y_i)^{v_{ij}} \left( \frac{P}{P^o} \right)^{v_j} = \frac{\prod_{\text{productos}} (y_i)^{v_{ij}} \left( \frac{P}{P^o} \right)^{v_j}}{\prod_{\text{reactivos}} (y_i)^{v_{ij}} \left( \frac{P}{P^o} \right)^{v_j}} \quad (2)$$

$$K_1 = \frac{y_{H_2} y_{CO_2}}{y_{CO} y_{H_2O}} \quad K_2 = \frac{y_{H_2}^3 y_{CO} P^2}{y_{CH_4} y_{H_2O}} \quad K_3 = \frac{y_{H_2} y_{CO} P}{y_{H_2O}} \quad (3)$$

Se determinaron las expresiones de las fracciones molares de cada compuesto en términos de los coeficientes estequiométricos, esto es; los números de moles de cada compuesto que participa en la reacción química.

Para 550°C:

$$K_1 = \frac{E_1 E_3}{E_2 E_4} = 4.482 \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{E_1^3 E_2 P^2}{E_4 E_5 A^2} = 0.078 \quad (5)$$

$$K_3 = \frac{E_1 E_2 P}{E_4 A} = 0.101 \quad (6)$$

Este sistema contiene 3 ecuaciones algebraicas no lineales y 5 incógnitas. Donde  $A = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5$ , los valores de las constantes  $K_1$  y  $K_2$  se tomaron del libro de Sandler<sup>17</sup> y  $K_3$  se calculó usando la ecuación de Van't Hoff.

Usando balances atómicos para C, O e H a partir de la ecuación 1, usando 2M4MF como biomasa, cuya fórmula molecular es  $C_8H_{10}O_2$ ,  $6.94 \times 10^{-4} \text{ mol}$  de agua y relación S/B=1, donde S representa al vapor de agua.

$$8.0 = E_2 + E_3 + E_5 + E_6 \quad (7)$$

$$10.0 = 2E_1 + 2E_4 + 4E_5 \quad (8)$$

$$2.0 = E_2 + 2E_3 + E_4 \quad (9)$$

De esta forma se dispone de un modelo termodinámico con 3 ecuaciones algebraicas no lineales (ecuaciones 4-6) y 3 lineales (ecuaciones 7-9), con 6 incógnitas en total ( $E_1$ - $E_6$ ) que permitirá calcular las fracciones molares para los compuestos gaseosos resultantes en equilibrio, para la gasificación de 2M4MF y se resolvió usando el software Matlab, subrutina *lsqnonlin*.

Para 550°C, la solución es:

$$E_1 = 1.3539 \quad E_2 = 0.1327 \quad E_3 = 0.4369$$

$$E_4 = 0.9942 \quad E_5 = 1.3263 \quad E_6 = 6.1041$$

Para el cálculo de la fracción molar de  $H_2$  en equilibrio, se sustituyen los resultados previos en la siguiente ecuación.

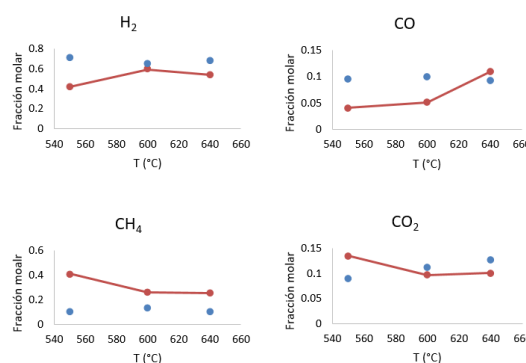
$$y_{H_2} = \frac{E_1}{E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5} = \frac{1.3539}{1.3539 + 0.1327 + 0.4369 + 0.9942 + 1.3263} = 0.31901$$

Siguiendo esta metodología se calcularon las fracciones molares en equilibrio para los compuestos a las temperaturas de 550, 600 y 640°C. Los resultados se reportan en la tabla 3.

**TABLA III. Fracciones molares teóricas a diferentes temperaturas.**

y				
T (°C)	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
550	0.41661	0.04085	0.13443	0.40812
600	0.59389	0.05132	0.09612	0.25866
640	0.53725	0.10896	0.10001	0.25373

La figura 6 reporta la comparación entre los perfiles experimentales y teóricos (tabla III) para cada compuesto.



**FIGURA 6. Comparación de los resultados experimentales (puntos) vs modelo (línea) para los productos de la gasificación de 2M4MF.**

Se puede observar que a las temperaturas de 600 y 640°C la predicción para  $H_2$  es buena, aunque el modelo reporta valores menores que los experimentales. Para CO, las fracciones molares teóricas en el equilibrio, con excepción de 640°C son menores que los datos experimentales y esto es una tendencia correcta, dado que CO es un reactivo en el sistema reaccionante. El perfil teórico de  $CH_4$  y los datos experimentales se encuentran razonablemente cercanos en el







rango de 600-640°C. Finalmente, el modelo logra predecir los datos experimentales del CO<sub>2</sub> razonablemente bien.

## 5. CONCLUSIONES

Se sintetizaron catalizadores de 5%Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por el método de impregnación incipiente para la gasificación de 2-metoxi-4-metilfenol, obteniéndose una fracción molar de H<sub>2</sub> igual a 0.64.

La adición de 0.25%Ru en peso como promotor al catalizador de 5%Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumentó 10% la producción de H<sub>2</sub>.

La adición de 0.75%Ce como co-promotor a los catalizadores de 5%Ni-0.25%Ru aumentó la fracción molar de H<sub>2</sub> en 6% a tiempos de reacción de 20s.

El modelo termodinámico consigue predecir la tendencia de los perfiles de fracción molar de los productos contra temperatura, usando los resultados obtenidos con el catalizador de 5%Ni-0.25%Ru-0.75%Ce/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a tiempos de reacción de 20s.

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Hugo de Lasa por su apoyo para conseguir estancia de investigación en UWO-Canadá, a Santiago Zuluaga por su apoyo en programación, a los doctores Alan Calzada y Gibrán Gonzales por su asesoría técnica.

## REFERENCIAS

- [1]. Khan, J. & Arsalan, M. H. "Solar power technologies for sustainable electricity generation - A review". *Renew. Sustain. Energy Rev.* **55**, 414–425 (2016). 10.1016/j.rser.2015.10.135
- [2]. Twidell, J. & Weir, T. "Renewable Energy Resources". Routledge. **3**, 39–410 (2015). ISBN: 978-0-415-58637-1
- [3]. Chemical Business. "Special Focus on Wind Power India wind energy: Advantages & disadvantages". *Chemical Bus.* 26–28 (2012).
- [4]. Barreto, R. A. "Fossil fuels, alternative energy and economic growth". *Econ. Model.* **75**, 196–220 (2018).
- [5]. Ramos, J. "Nuclear Energy Pros And Cons". *Sci. Trends* **25**, 125–129 (2017). 10.1016/j.econmod.2018.06.019
- [6]. Lowe, I. "Can nuclear energy power the developing world?" *Soc. Altern.* **26**, 18–21 (2007) ISSN: 0155-0306
- [7]. Linares Hurtado, J. I. & Moratilla Soria, B. Y. "El hidrógeno y la energía". **28**, 25–86 (2007). ISBN: 978-84-932772-9-1
- [8]. Singh, L. & Wahid, Z. A. "Methods for enhancing bio-hydrogen production from biological process: A review". *J. Ind. Eng. Chem.* **21**, 70–80 (2015). 10.1016/j.jiec.2014.05.035
- [9]. Mirza, U. K., Ahmad, N., Harijan, K. & Majeed, T. "A vision for hydrogen economy in Pakistan". *Renew. Sustain. Energy Rev.* **13**, 1111–1115 (2009). 10.1016/j.rser.2008.08.005
- [10]. Mazumder, J. & de Lasa, H. I. "Fluidizable La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoted Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for steam gasification of biomass: Effect of catalyst preparation conditions". *Appl. Catal. B Environ.* **168–169**, 250–265 (2015). 10.1016/j.apcatb.2014.12.009
- [11]. Granados-Fernández, R. et al. "Biomass catalytic gasification performance over unsupported Ni-Ce catalyst for high-yield hydrogen production". *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **14**, 20–29 (2020). 10.1002/bbb.2002
- [12]. Zou, J. et al. "Hydrogen production from cellulose catalytic gasification on CeO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst". *Energy Convers. Manag.* **171**, 241–248 (2018). 10.1016/j.enconman.2018.05.104
- [13]. Wang, J. et al. "Hydrogen-rich gas production by steam gasification of municipal solid waste (MSW) using NiO supported on modified dolomite". *Int. J. Hydrogen Energy.* **37**, 6503–6510 (2012).
- [14]. Castañeda, D. G. G., Enríquez, A. S., Reyes, I. C., Hernández, A. R. C. & Rosales, B. S. "Catalytic Steam Gasification of Glucose for Hydrogen Production Using Stable Based Ni on a γ-Alumina Fluidizable Catalyst". *Int. J. Chem. React. Eng.* 1–17 (2019). 10.1515/ijcre-2019-0104.
- [15]. Hernandez, A. R. C., Castañeda, D. G. G., Enriquez, A. S., de Lasa, H. & Rosales, B. S. "Ru-promoted Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fluidized catalyst for biomass gasification". *Catalysts.* **10**, 1–18 (2020). 10.3390/catal10030316.
- [16]. Gebhard, S. T. C., Ang, D. I. W. & Overend, R. A. P. "Catalytic Conditioning of Synthesis Gas". **7**, 307–313 (1994). 0961-9534(91)00073-5.
- [17]. Sandler, S. I. *Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics*. 5ta edición. Wiley. 848–900, (2016). ISBN: 978-0-470-50479-6.





**Benito Serrano Rosales.** El Dr. Benito Serrano Rosales es un profesor jubilado de la Universidad Autónoma de Zacatecas (UAZ), México, donde fue profesor e investigador durante 44 años. Obtuvo su doctorado en 1998 en Ingeniería Química en la Universidad de Western Ontario (UWO), Canadá. Es integrante del SNI desde 1999 y actualmente es nivel II (SNI-II), y además, es profesor PROMEP.



Durante los últimos 20 años, trabajó en los programas de Doctorado y Maestría y desde 1987 en Ingeniería Química. Es autor de más de 47 artículos con un Google Scholar Index de 1122 citas y un índice H de 19. Ha hecho más de 120 presentaciones orales en congresos nacionales e internacionales, con varias de estas como presentaciones invitadas.

Ha sido asesor de 13 estudiantes de doctorado, 14 de maestría y 44 de licenciatura. Es co-autor de un libro, co-editor de otro libro y de varios volúmenes en revistas. Ha co-organizado varios congresos en ingeniería de reacciones químicas, tanto en México como en Canadá. Ha establecido y desarrollado una red de colaboraciones académicas y científicas entre universidades de México y Canadá. Ha apoyado y supervisado más de 22 estudiantes mexicanos, para efectuar estancias de investigación de 4 a 6 meses en universidades canadienses.





## Adsorción de CO<sub>2</sub> en materiales micro a mesoporosos modificados con ceria empleando un modelo lineal

DIANA A. GARCÍA MARTÍNEZ<sup>1</sup>, CARLOS E. RAMÍREZ CASTELÁN<sup>1</sup>, JULIO C. GARCÍA MARTÍNEZ<sup>2</sup>, ANA K. MEDINA MENDOZA<sup>1</sup>, M.M. GONZALEZ-BRAMBILA<sup>1</sup>, JOSÉ A. COLÍN LUNA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Energía, CDMX, 02200, México

<sup>2</sup>Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Departamento de Biofísica, CDMX, 11340, México

Autor de Correspondencia: Diana A. García Martínez (e-mail: diana.alejandra0810@gmail.com).

**RESUMEN** En este trabajo, se implementó un modelo matemático lineal, basado en la transferencia de masa que permitió reproducir las curvas de ruptura y la capacidad de adsorción de cuatro sólidos adsorbentes: zeolita 13X, carbón activado, SBA-15 y alúmina mesoporosa en un lecho empacado a escala laboratorio a 298 K y 101.3 kPa, en una mezcla de gases de 20 % CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub>. En la literatura, se ha reportado que la incorporación de ceria en adsorbentes de alta área específica mejora las propiedades de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> aún en presencia de vapor de agua. Por lo tanto, se propuso analizar la incorporación de ceria a diferentes relaciones másicas ( $m_{\text{soporte}}/m_{\text{CeO}_2} = 0.5, 2, 4, 6, 8$  y 10). El modelo matemático permitió comparar la capacidad de adsorción de los cuatro adsorbentes, así como determinar el efecto de la ceria en la adsorción de CO<sub>2</sub>.

**PALABRAS CLAVE:** CO<sub>2</sub>, zeolita, SBA-15, alúmina mesoporosa, sustentable

### 1. INTRODUCCIÓN

La temperatura de la atmósfera de la Tierra y al nivel del suelo es el resultado de un equilibrio energético complejo entre la energía de radiación solar entrante y la energía de radiación saliente de la superficie y la atmósfera de la Tierra. Este equilibrio varía de forma natural con los ciclos diarios y anuales. El balance de calor es la base de las temperaturas que tenemos en la atmósfera y a nivel del suelo. En general, los gases presentes en la atmósfera convierten la energía de radiación en energía térmica, el aumento de esta energía se traduce en un aumento de la temperatura en la atmósfera, lo que se conoce como efecto invernadero. Los gases más importantes para la absorción de la radiación solar son el

vapor de agua, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, halocarbonos y O<sub>3</sub>, conocidos como gases de efecto invernadero (GEI) [1]. De estos gases el CO<sub>2</sub> cobra especial relevancia por su efecto sobre las condiciones climáticas del planeta debido a que es un gas de larga permanencia, es decir, permanece activo en la atmósfera durante varios millares de años. Por lo tanto, México ha asumido el compromiso internacional no condicionado para realizar acciones de mitigación que tengan como resultado la reducción del 22 % de sus emisiones de GEI al año 2030, lo cual significa una reducción de alrededor de 210 megatoneladas. Los sectores energéticos e industrial pretenden generar el 35 % de energía limpia en el 2024 y 43 % al 2030. La energía limpia incluye fuentes renovables, la cogeneración eficiente con gas natural y termoelectricas con captura de CO<sub>2</sub>; sustituir en la industria nacional los combustibles pesados por gas natural, energías limpias y biomasa [2]. La necesidad de reducir las emisiones antropogénicas de CO<sub>2</sub>, requiere que las tecnologías de generación eléctrica, procesos industriales y petroleras acoplen en su sistema métodos eficientes que permitan reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> [3]. Entre los métodos de separación de CO<sub>2</sub>, la absorción química es la técnica de mayor estudio y ampliamente utilizada debido a su capacidad de manejar amplios volúmenes de CO<sub>2</sub>, la desventaja es que requiere un alto consumo energético, y las sustancias presentes en el proceso son altamente corrosivas y contaminantes [1]. Otras técnicas utilizadas son la separación criogénica y la separación con membranas, la primera es una técnica empleada para separar CO<sub>2</sub> de una corriente con alta concentración de este, requiere de bajas temperaturas para lograr cambios de fase a lo largo del proceso, por lo que se requiere un alto consumo energético [4], mientras que el uso de membranas no requiere cambios de fase y puede llevarse a cabo a condiciones ambientales,





sin embargo, la separación puede ser deficiente debido a la presencia de moléculas de diferentes gases de tamaño similar. Finalmente, la adsorción física es una alternativa prometedora en la separación de CO<sub>2</sub>, ya que se basa principalmente en la elección de un adsorbente altamente selectivo para el adsorbato y su fácil desorción cambiando las condiciones de temperatura y/o presión. La separación de mezclas gaseosas se lleva a cabo de manera cíclica, combinando la adsorción con la desorción, este proceso puede llevarse a cabo en un amplio rango de presiones y temperaturas [1]. Sin embargo, el estudio experimental de una columna de adsorción requiere de tiempos prolongados y suele ser costoso, por lo que se han empleado modelos matemáticos de columnas de lecho fijo, que permitan predecir el rendimiento de la separación de CO<sub>2</sub> en una mezcla de gases, y optimizar el diseño, así como las condiciones de operación.

El modelo matemático describe la dinámica del adsorbedor de lecho fijo suponiendo que opera como flujo pistón. Además, las partículas adsorbentes se consideran una sola fase homogénea [5].

Se consideran las siguientes suposiciones para el modelo matemático de la presente investigación:

- 1) La concentración y distribución de temperatura radial son despreciables.
- 2) La conducción térmica dentro de la pared de la columna a lo largo de la dirección axial es insignificante.
- 3) El comportamiento de la mezcla se considera como gas ideal.
- 4) Se considera que la fase gaseosa y el adsorbente se encuentran en equilibrio térmico.
- 5) La caída de presión y la resistencia a la transferencia de masa son despreciables.

Además, se establecen los balances de materia y energía, representados en las ecuaciones (1) y (2):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon \rho_s} \frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{1}{L} \frac{\partial (u C_i)}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

$$(\varepsilon \rho_g C_{p_g} + (1+\varepsilon) \rho_s C_{p_s}) \frac{\partial T}{\partial t} = (1 - \varepsilon) \rho_s \sum_{j=1}^2 (-\Delta H_i) \frac{\partial q_i}{\partial t} + \rho_g \frac{C_g}{L} \frac{\partial (u T)}{\partial z} + \frac{2h_i}{r_{bi}} (T - T_w) \quad (2)$$

Donde,  $C_i$  representa la concentración del componente  $i$  en  $\text{mol}/\text{cm}^3$ ,  $q_i$  la cantidad adsorbida del componente  $i$  en  $\text{mol}/g_{\text{ads}}$ ,  $\varepsilon$  es la porosidad del lecho,  $\rho_s$  la densidad del adsorbente en  $g/\text{cm}^3$ ,  $L$  la longitud del lecho en  $\text{cm}$  y  $u$  la velocidad intersticial en  $\text{cm}/\text{s}$ ,  $\rho_g$  representa la densidad del gas en  $g/\text{cm}^3$ ,  $C_g$  es el calor específico del gas en  $J/gK$ ,  $C_s$

es el calor específico del adsorbente en  $J/gK$ ,  $T$  la temperatura del gas en  $K$ ,  $\Delta H_i$  el calor de adsorción del componente  $i$  en  $J/\text{mol}$ ,  $h_i$  el coeficiente de transferencia de calor interno del componente  $i$  en  $J/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot K$ ,  $r_{bi}$  el radio interno del lecho en  $\text{cm}$  y  $T_w$  la temperatura de la pared del lecho en  $K$ . La cinética de adsorción para determinar el grado de separación que puede ser logrado en el sistema, se determinó empleando el modelo de la fuerza motriz lineal (LDF, por sus siglas en inglés) propuesta por Glueckauf y Coates en 1947, ecuación (3):

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = K_i^L (q_i^* - q_i) \quad (3)$$

Donde  $K_i^L$  es el coeficiente global de transferencia de masa para un modelo lineal,  $s^{-1}$ ,  $q_i^*$  la cantidad máxima adsorbida de la especie  $i$  en  $\text{mol}/g_{\text{ads}}$ .

## 2. METODOLOGÍA

Se analizó un proceso de adsorción a escala laboratorio considerando un adsorbedor de 0.22 cm de radio interno y 15 cm de longitud a 298 K y 101.3 kPa, alimentando una mezcla de gases de 20 % CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub>. Los materiales analizados en este estudio son una zeolita 13X (Z13X), carbón activado (CA), SBA-15 y alúmina mesoporosa (AM). Sus propiedades texturales se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1. Propiedades texturales de los adsorbentes**

Propiedad	Z13X	CA	SBA-15	AM
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	164.3	1306.4	750	812
$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	0.21	0.23	1.27	0.83
$D_p$ (nm)	1.00	1.67	6.79	6.60

Posteriormente, las propiedades de los cuatro adsorbentes modificados con ceria a diferentes relaciones másicas ( $m_{\text{soporte}}/m_{\text{CeO}_2} = 0.5, 2, 4, 6, 8$  y 10) fueron estimadas mediante un promedio ponderado. Los nuevos materiales se nombraron tal como se indica en la Tabla 2.

**Tabla 2. Identificación de los adsorbentes modificados con ceria**

Relación másica	Z13X	CA	SBA-15	AM
0.5	ZCe-0.5	CCe-0.5	SCe-0.5	ACe-0.5
1	ZCe-1	CCe-1	SCe-1	ACe-1
2	ZCe-2	CCe-2	SCe-2	ACe-2
4	ZCe-4	CCe-4	SCe-4	ACe-4
5	ZCe-5	CCe-5	SCe-5	ACe-5
6	ZCe-6	CCe-6	SCe-6	ACe-6
8	ZCe-8	CCe-8	SCe-8	ACe-8
10	ZCe-10	CCe-10	SCe-10	ACe-10



Una vez identificados cada uno de los materiales y estimadas sus propiedades, se empleó un modelo matemático lineal para reproducir las curvas de ruptura del CO<sub>2</sub> en los adsorbentes propuestos. El sistema de ecuaciones (1), (2) y (3) se resolvieron por el método de diferencias finitas utilizando el software Matlab.

Para las ecuaciones diferenciales se consideraron las siguientes condiciones de frontera:

$$C_i(t, 0) = C_{i,0}(t)$$

$$q_i(t, 0) = q_{i,0}(t)$$

$$T(t, 0) = T_0(t)$$

Mientras que las condiciones iniciales son:

$$C_i(0, z) = C_{i,in}(t); (0 \leq z \leq L)$$

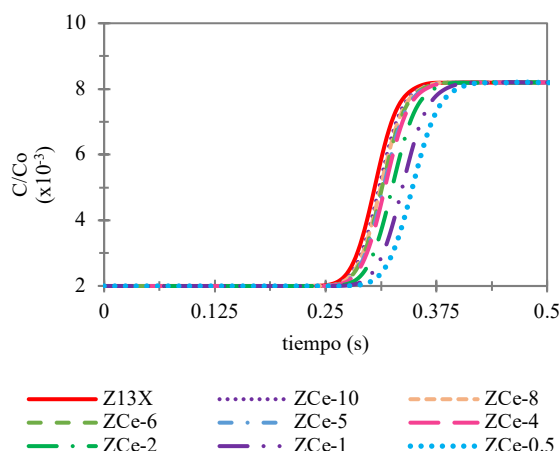
$$q_i(0, z) = q_{i,in}(t); (0 \leq z \leq L)$$

$$T(0, z) = T_{in}(t); (0 \leq z \leq L)$$

Los datos experimentales se obtuvieron de la literatura [5, 6, 7, 8].

### 3. RESULTADOS

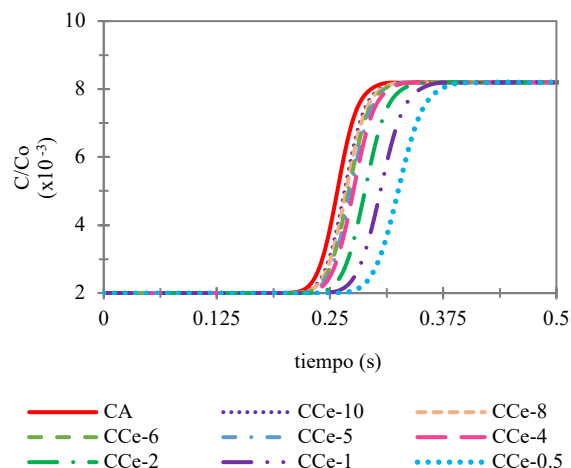
El modelo matemático empleado permitió estimar las curvas de ruptura de CO<sub>2</sub> en los diferentes materiales modificados con ceria. La Figura 1 muestra las curvas de ruptura para la Z13X modificada con ceria y se puede apreciar que a mayor contenido de ceria ( $m_{\text{soporte}}/m_{\text{CeO}_2} = 0.5$ ) mayor es el tiempo de ruptura, es decir, aumenta el tiempo para que comience a saturarse la parte inferior del lecho, lo que sugiere un aumento en la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>.



**Figura 1.** Curvas de ruptura de CO<sub>2</sub> en Z13X modificada con ceria.

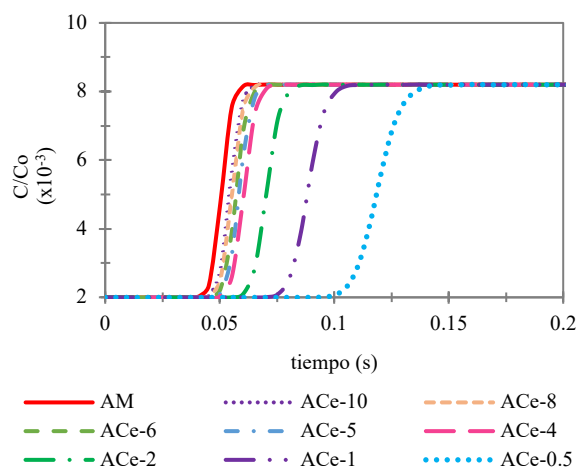
Mientras que la Figura 2, representa las curvas de ruptura en CA, mostrando un comportamiento similar al de la Z13X, por lo tanto, un aumento del tiempo de ruptura permitirá una

mayor interacción entre la fase gas y el sólido, provocando una mayor adsorción.



**Figura 2.** Curvas de ruptura de CO<sub>2</sub> en CA modificado con ceria.

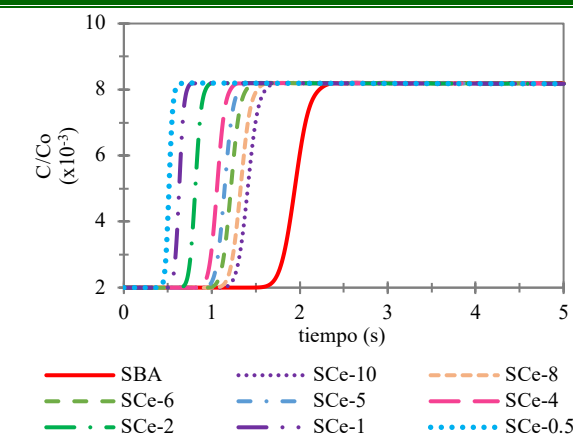
Para el caso de la AM se tiene un comportamiento similar a los casos anteriores, sin embargo, la longitud del lecho es de 0.31 cm, por lo que los tiempos de saturación son pequeños, van de 0.05 a 0.15 s, tal como se muestra en la Figura 3.



**Figura 3.** Curvas de ruptura de CO<sub>2</sub> en AM modificada con ceria.

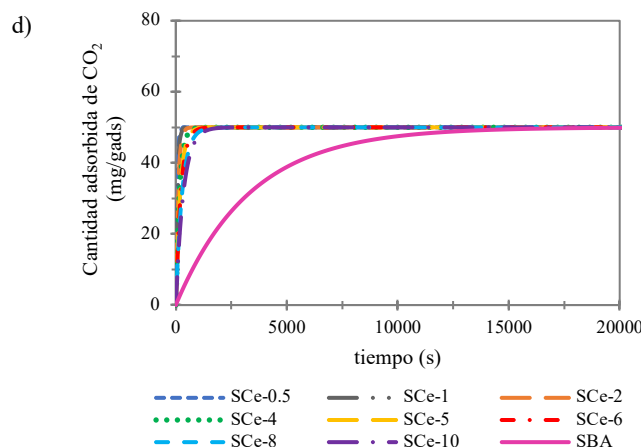
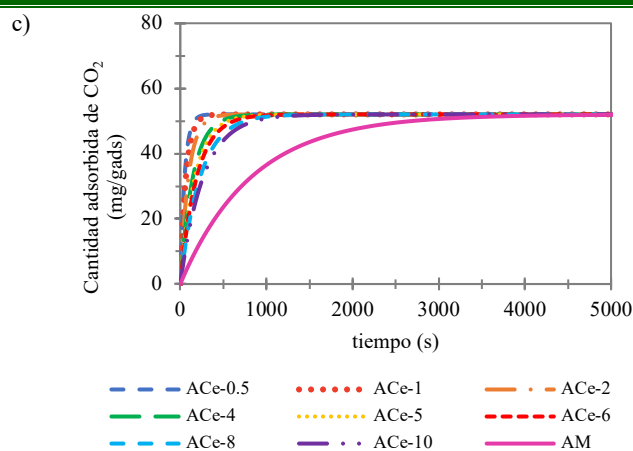
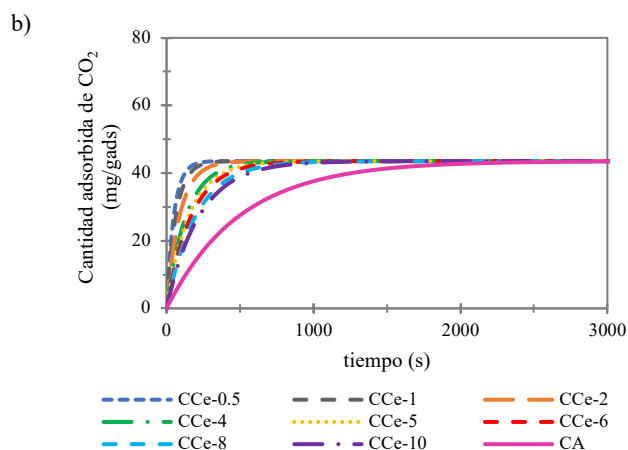
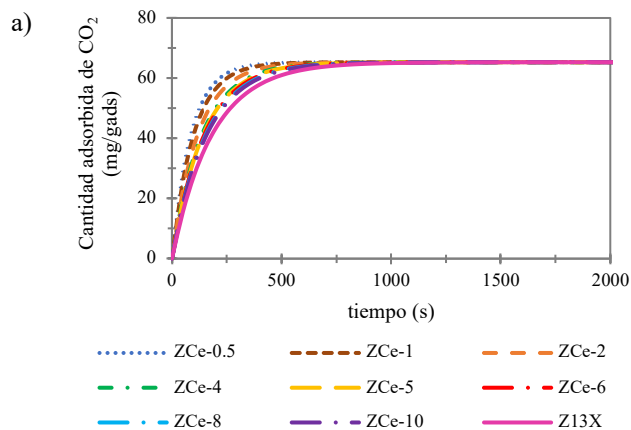
Finalmente, para la SBA-15, la Figura 4 indica que este sólido posee un tiempo de saturación mayor a 2 s, ya que es un material con una densidad de 0.11 g/cm<sup>3</sup> lo que lleva a una longitud de lecho 85 % más grande que el resto de los adsorbentes, lo que justifica los tiempos de saturación mayores. Sin embargo, al incorporar la ceria existe una reducción en el tiempo de saturación, lo que indica que para este caso la presencia de ceria favorece la rápida adsorción.





**Figura 4.** Curvas de ruptura de CO<sub>2</sub> en SBA-15 modificada con ceria.

En cuanto a la cantidad adsorbida, se determinó que para todos los casos se adsorbe la misma cantidad de CO<sub>2</sub> que con los sólidos sin modificar, la cual se representa en cada una de las figuras con una línea continua. No obstante, al incorporar la ceria, se logra la máxima adsorción a tiempos menores a 1000 s. La Figura 5, muestra la cantidad adsorbida para los cuatro sólidos modificados.



**Figura 5.** Cantidad adsorbida de CO<sub>2</sub> en a) Z13X b) CA c) AM y d) SBA-15 modificada con ceria.

Para la Z13X la Figura 5a indica que este adsorbente alcanza la máxima adsorción a los 700 s, aproximadamente, mientras que al incorporar ceria a relaciones máscas de 0.5, 1 y 2 el tiempo se reduce a 500 s, para el resto de las relaciones máscas el tiempo de saturación se aproxima a los 700 s. En cuanto al CA, en la Figura 5b se aprecia un menor tiempo de saturación de 2000 a 1000 s, incluso a bajos contenidos de ceria (relación máscas 8 y 10), en CA permitirá obtener la máxima adsorción a la mitad de tiempo que utilizando sólo CA. Para la AM, la Figura 5c indica una reducción del tiempo de saturación en un 75%, y finalmente para la SBA-15 la Figura 5d indica que a un tiempo de 1200 s se alcanza la máxima adsorción de CO<sub>2</sub> a bajos contenidos de ceria, reduciendo en un 89% el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio.

Una vez obtenidos los resultados de la cantidad adsorbida para cada uno de los adsorbentes y considerando que las longitudes de los lechos son diferentes, se estimó la cantidad adsorbida por unidad de longitud, con la finalidad de obtener una mejor





comparación entre ellos, los resultados se reportan en la Tabla 3.

**Tabla 3. Normalización de la cantidad adsorbida de CO<sub>2</sub>**

Adsorbente	Lc (cm)	Cantidad adsorbida de CO <sub>2</sub> (mg/gads)	Cantidad adsorbida de CO <sub>2</sub> por unidad de longitud (mg/gads)
Z13X	1.87	65.2	34.9
CA	1.58	43	27.2
SBA	11.90	45	3.8
AM	0.31	52	167.8

Con base en lo anterior, el modelo matemático predice que el adsorbente con la mayor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> es la alúmina mesoporosa, lo cual es atribuido a sus propiedades texturales, ya que como se muestra en la Tabla 1 posee una elevada área superficial y un mayor diámetro de poro, lo que permite tener una mayor cantidad de sitios de adsorción a diferencia de la Z13X, CA y SBA-15.

## 4. CONCLUSIONES

El modelo matemático seleccionado, permitió reproducir las curvas de ruptura de CO<sub>2</sub> en los diferentes adsorbentes a partir de los balances de materia y energía, además de predecir que la AM es el candidato idóneo para alcanzar una mayor remoción del CO<sub>2</sub> en una mezcla de gases 20% CO<sub>2</sub> / 80% N<sub>2</sub> en un adsorbedor con dimensiones a escala laboratorio. Este resultado puede atribuirse principalmente a las propiedades texturales de la AM, ya que posee una mayor área superficial, volumen y diámetro de poro en comparación de los otros adsorbentes. Al considerar la incorporación de ceria en los sólidos a diferentes relaciones másicas y empleando el promedio ponderado para hacer la estimación de los parámetros requeridos para el modelo, se logró predecir el comportamiento que tendrían los nuevos materiales, llegando a la conclusión de que la presencia de ceria favorece la rápida adsorción de CO<sub>2</sub>, sin embargo, esta rápida adsorción es más notoria en la SBA-15 y la AM, pues el tiempo en alcanzar la máxima adsorción se redujo en un 85 %, a una menor relación másica de ceria presente en el soporte ( $m_{\text{soporte}}/m_{\text{CeO}_2} = 10$ ).

## AGRADECIMIENTOS

Diana A. García Martínez agradece al CONACYT por la beca No. 945735 para estudios de posgrado. Además, Carlos E. Ramírez Castelán por el apoyo otorgado por el PRODEP por la beca de posdoctorado.

## REFERENCIAS

- [1]. Nord, L., Bolland, O. *Carbon dioxide emission management in power generation*. John Wiley & Sons. (2020).
- [2]. SEMARNAT. *Compromisos de mitigación y adaptación ante el cambio climático para el período 2020-2030*. (2015), México.
- [3]. Zhao, S., Feron, P., Deng, L., Favre, E., Chabanon, E., Yang, S., Hou, J., Chen, V., Qi, H. *Status and progress of membrane contactors in post combustion carbon capture: a state-of-the-art review of new developments*. Journal of Membrane Science, (2016) 180-206.
- [4]. Feron, P. *Absorption based post combustion capture of carbon dioxide*. Woodhead publishing, (2016). ISBN: 978-0-08-100514-9
- [5]. Won, W, Lee, S., Lee, K. *Modeling and parameter estimation for a fixed bed adsorption process for CO<sub>2</sub> capture using zeolite 13X*. Separation and purification technology (2012) 85, 120-129.
- [6]. Zhang, Z., Zhang, W., Chen, X., Xia, Q., Li, Z. *Adsorption of CO<sub>2</sub> on zeolite 13 X and activated carbon with higher surface area*. Separation Science and Technology, (2010) 45(5), 710-719.
- [7]. Cecilia, J., Vilarrasa, E., Morales, R., Bastos, M., Azevedo, D., Rodriguez, E. *Insights into CO<sub>2</sub> adsorption in amino functionalized SBA-15 synthesized at different aging temperature*. Adsorption (2020) 26:225-240.
- [8]. Chen, C., Ahn, W. *CO<sub>2</sub> capture using mesoporous alumina prepared by sol-gel process*. Chemical Engineering Journal 166 (2011) 646-651.



**Diana A. García Martínez.** Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco. CDMX, México. Ingeniera Ambiental (abril 2013 – abril 2018) y alumna de Maestría en Ingeniería de Procesos (enero 2019 – a la fecha) por la Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, CDMX.





## Ruta de reacción para la cicloadición de CO<sub>2</sub> y óxido de propileno promovido por KI: Un estudio por DFT

LEONOR ANGELICA GUERRERO-ZUÑIGA<sup>1\*</sup>, ANA CRISTINA RAMIREZ-GALLARDO<sup>2</sup>,  
VICTOR HUGO UC-ROSAS<sup>2</sup>, ISIDORO GARCIA-CRUZ<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Gerencia en Transformación de Biomasa, Dirección de Investigación en Transformación de Hidrocarburos, CDMX, 07730 México

<sup>2</sup>Gerencia en Transformación de Biomasa, Dirección de Investigación en Transformación de Hidrocarburos, CDMX, 07730, México

Autor de Correspondencia: LEONOR ANGELICA GUERRERO-ZUÑIGA<sup>1\*</sup> (e-mail: [aguerrero@imp.mx](mailto:aguerrero@imp.mx)) y ISIDORO GARCIA-CRUZ<sup>2\*</sup> (e-mail: [igarcia@imp.mx](mailto:igarcia@imp.mx)).

“Este trabajo fue financiado por, Instituto Mexicano del Petróleo bajo el convenio D.61053 “Desarrollo de un proceso para la transformación de CO<sub>2</sub> en productos de alto valor.”

**RESUMEN** En este trabajo se estudió con teoría de funcionales de la densidad (DFT), la reacción óxido de propileno (PO) y CO<sub>2</sub> para formar el carbonato cíclico de propileno (CC), considerando como catalizador al KI. Se encontró que los grupos hidroxilo, el catión potasio y el anión yodo forman un sistema catalítico sinérgico ternario, I<sup>-</sup>-(OH)-K<sup>+</sup>. En este estudio, todos los cálculos se realizaron con el código computacional Gaussian 09. Se empleó una función de intercambio con tres parámetros híbridos de Becke y la función de correlación Lee-Yang-Parr (B3LYP). Se utilizaron conjuntos de bases 6-31++G(d,p) para todos los átomos diferentes al yodo, mientras que para este átomo se utilizó el conjunto de bases LANL2DZDP. Se llevaron a cabo optimizaciones de geometría y cálculos de frecuencia de vibración en el nivel 6-31 ++ G (d, p), para verificar que se obtienen estructuras en equilibrio y se realizaron cálculos de coordenadas de reacción intrínseca (IRC) para determinar y confirmar los estados de transición que conecta un par de mínimos consecutivos para obtener productos o regresar a reactivos. Se re-estimaron las energías en el nivel 6-31++G(d,p), donde los resultados obtenidos con la aproximación DFT mostraron que la esencia catalítica de KI radica en la acción sinérgica binaria del catión K<sup>+</sup> y el anión I<sup>-</sup>, que descompone la cicloadición en una ruta de múltiples pasos elementales, donde el anillo epoxi sufre un ataque electrofílico de CO<sub>2</sub> para formar un cíclico intramolecular. El KI reduce la barrera energética de la cicloadición de 59.4 a 30-38 kcal/mol.

**PALABRAS CLAVE:** Reacción, Ruta, Cicloadición, Promotor

### 1. INTRODUCCION

El dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, es uno de los principales gases de efecto invernadero (GEI). Es una materia prima de bajo costo, no tóxica y abundante. Para la conversión de CO<sub>2</sub> a productos químicos de valor agregado se ha realizado mucha investigación al respecto [1]. Se ha reportado que la cicloadición de CO<sub>2</sub> con epóxidos alquílicos para producir carbonatos cíclicos es una de las rutas más importantes y exitosas, la cual ha sido ampliamente estudiada experimental y teóricamente [2,3]. Las investigaciones teóricas incluyen interacciones moleculares de CO<sub>2</sub> con epóxidos [3a], considerando mecanismos catalíticos con NCCH<sub>2</sub>Cu [3b], Re(CO)<sub>5</sub>Br [3c], (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ni [3d], líquidos iónicos de alquil-metil-imidazolio [3e], sales cuaternarias de amonio [3f] y complejos heterobimetálicos de Ru-Mn [3g]. Computacionalmente se ha estudiado la cicloadición de CO<sub>2</sub> y 2,3-epoxipropil fenil éter catalizado con una sal de LiBr [3h], mediante varias posibles rutas de reacción. También se ha reportado que los halogenuros alcalinos del Grupo 1 de la tabla periódica, se encuentran entre los catalizadores más baratos, no tóxicos, abundantes y fácilmente reciclables para las reacciones de cicloadición del CO<sub>2</sub>, no obstante, su actividad catalítica es baja. Por otra parte, experimentalmente se ha demostrado que sustancias hidroxiladas, como el NaI/PPh<sub>3</sub>/PhOH [4], la β-ciclodextrina [5], la celulosa [6], y el agua [7], pueden actuar como co-catalizadores para mejorar la actividad catalítica de los halogenuros alcalinos en las reacciones de cicloadición. Además, se sabe que el glicerol es un subproducto industrial abundante y es una alternativa renovable a diferencia de los recursos fósiles. Se han realizado importantes estudios sobre





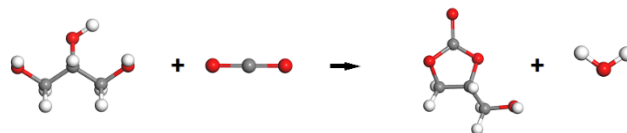
la transformación del glicerol en productos químicos funcionalizados [8] por diferentes vías, como la oxidación selectiva, la hidrogenólisis selectiva [9], la deshidratación [10], la transesterificación [11], la esterificación [12], la carbonilación [13a,b], y la eterificación selectiva [14], etc.

La conversión simultánea de  $\text{CO}_2$  con especies químicas de bajo costo o de desechos como la biomasa es altamente deseable. Así, por ejemplo la conversión de  $\text{CO}_2$  con glicerol permite obtener un producto valioso, el carbonato de glicerol (CG), ver ESQUEMA 1. Sin embargo, este proceso está limitado tanto termodinámicamente como cinéticamente, por lo que se han empleado algunos catalizadores heterogéneos y homogéneos, como  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{CeO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ , [13d]  $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$  [13e] y  $n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  [13c] para acelerar este proceso con tetraetilenglicol dimetiléter (TEDMG) o metanol como disolvente. Aunque la selectividad de CG fue satisfactoria, la conversión de glicerol es muy baja, del orden del 2.5% [13d]. En este caso se ha observado que la presencia del agua, como subproducto, es el factor limitante para el equilibrio químico. Para superar esta limitación termodinámica, se han introducido en este sistema de reacción algunos agentes deshidratantes, como la zeolita 13X [13e] y algunos tamices moleculares [13c]. Recientemente se han publicado otros trabajos teóricos y experimentales sobre la reacción de cicloadición de  $\text{CO}_2$ , lo que indica que es una área de gran interés y muy importante. [15a, 15b, 15c]. Además se ha reportado que la estabilidad, porosidad y la naturaleza periódica de los MOF les permiten actuar como un catalizador activo y como un material de soporte para la captura y transformación de  $\text{CO}_2$ , desde un punto de vista computacional y teórico. [16]. Finalmente, Illas et al., [17] publicaron un estudio sobre conceptos, modelos, y métodos de catálisis heterogénea computacional, donde ilustra de manera clara la conversión de  $\text{CO}_2$ .

Estudios experimentales recientes han demostrado que los sistemas catalíticos a base de KI/hidroxilo ( $-\text{OH}$ ) son efectivos para la cicloadición de  $\text{CO}_2$  con epóxido de propileno para producir carbonatos cíclicos, la cual es una de las rutas más exitosas e importantes para convertir  $\text{CO}_2$  en productos químicos de valor agregado, sin embargo el mecanismo catalítico por el cual se lleva a cabo esta reacción no está claro. En el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) se ha realizado trabajo experimental para la transformación de  $\text{CO}_2$  en su reacción con óxido de propileno (PO) como agente de acoplamiento (ESQUEMA 1), junto con DBU/Quitina, así como ioduro de potasio, KI, como catalizador [18]. Se observó que el KI es un catalizador muy eficaz para la reacción sin la necesidad de ningún co-catalizador adicional. Para entender la formación de carbonato de propileno, se plantea un mecanismo de reacción que considera el

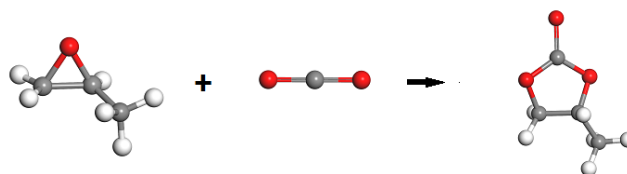
ESQUEMA 2. Para entender la formación de algunos productos como el mono-, y el di- glicerol de propileno, que se forman experimentalmente, partiendo o no de glicerol, se plantea como reacción modelo, la reacción de cicloadición (ESQUEMA 2) que es el paso clave o determinante en la reacción de acoplamiento,  $\text{PO} + \text{CO}_2$  para formar CP. Existen diferentes maneras de obtener carbonatos cíclicos, haciendo uso de catalizadores basados en metales de transición para la síntesis de un anillo de cinco miembros que contiene carbonatos cíclicos a partir de epóxidos y dióxido de carbono, reportados en la literatura, aunque esta revisión está restringida a la catálisis por metales como: sodio, potasio, aluminio, calcio, titanio y hierro y se comparan las ventajas y limitaciones relativas de cada sistema catalítico [19-21]. No obstante, en la literatura se establece que el KI tiene una actividad catalítica bastante baja para la reacción de cicloadición [5,6].

Para estudiar la reacción de la síntesis de carbonatos cíclicos y obtención de productos como propilenglicol, se plantean el ESQUEMAS 1 de reacción.



ESQUEMA 1. Síntesis directa para la formación del carbonato de glicerol (CG) a partir del glicerol y  $\text{CO}_2$ .

El ESQUEMA 1 de reacción muestra la formación directa del CG, el cual parece muy simple pero no es así. Es conocido que llevar a cabo esta reacción no es fácil, debido a que el  $\text{CO}_2$  es una de las moléculas más estables termodinámicamente y hacerla reaccionar implica un gasto energético considerable. Sin embargo, en el IMP, para la síntesis de carbonato cíclico de propileno no se hace con glicerol, si no con óxido de propileno y  $\text{CO}_2$ , como se plantea en el ESQUEMA 2.

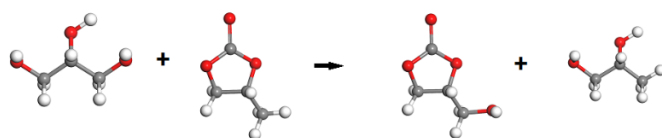


ESQUEMA 2. Reacción de cicloadición del óxido de propileno (OP) con  $\text{CO}_2$  para formar el carbonato de propileno (CP) o carbonato cíclico (CC).





Debido a la poca viabilidad para formar el carbonato de glicerol de manera directa, algunos autores proponen una reacción de acoplamiento, que consiste en una cicloadición de CO<sub>2</sub> con OP<sup>16</sup>, como se muestra en el ESQUEMA 2. Después de la formación del CP se lleva a cabo una reacción de transesterificación del glicerol con carbonato de propileno para formar carbonato de glicerol y propilenglicol, como se muestra en el ESQUEMA 3. Para la obtención de propilenglicol en el IMP, el ESQUEMA 3 de reacción no aplica. No obstante, para fines prácticos en este trabajo teórico, también hemos estudiado esta reacción.



ESQUEMA 3. Reacción de transesterificación del glicerol con carbonato de propileno para formar carbonato de glicerol y propilenglicol.

Por lo expuesto anteriormente, el objetivo principal de este trabajo es determinar teóricamente la viabilidad de la reacción de transformación simultánea de CO<sub>2</sub> en su reacción con óxido de propileno (PO) como agente de acoplamiento, usando como catalizador KI soportado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 2. METODOLOGÍA COMPUTACIONAL

Con el código computacional GaussView 5 [22], se diseñaron las moléculas orgánicas, propileno, glicerol, carbonato de propileno, carbonato de glicerol, propilenglicol, dióxido de carbono y agua. Además, se hizo la construcción de la estructura de bulto y las diferentes superficies de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y KI. Después, se llevó a cabo un proceso de optimización de geometría, considerando a todos los electrones, aplicando DFT. Para la optimización de las moléculas orgánicas se utilizó el código Gaussian 09 [23], considerando un conjunto de base 6-31++G\*\* [24] y el funcional B3LYP con una aproximación de gradiente generalizado (GGA) [25]. Para el átomo de iodo se utilizó el conjunto de bases LANL2DZDP [26-28]. Para el modelo de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se consideró a la bohemita, que es la estructura más hidroxilada de la  $\gamma$ -alúmina. Para determinar los TS de reacción se hizo el cálculo de coordenadas de reacción intrínseca (IRC) para confirmar que un estado de transición dado conecta con un par de mínimos consecutivos a reactivos a productos. Todos los cálculos se llevaron a cabo en el servidor YOLTLA del Centro de Supercomputo de la UAM-Iztapalapa

## 3. RESULTADOS Y DISCUSION

La geometría optimizada de las moléculas orgánicas estudiadas muestra cómo se modifica la geometría de algunas especies involucradas en la cicloadición del OP con CO<sub>2</sub> y la formación de carbonato de propileno. La optimización de geometría muestra lo mismo una disminución y alargamiento de distancias y ángulos de enlace, así como la formación de nuevos enlaces, que tienen implicaciones importantes en la modificación de matriz en la reacción. Esto puede explicar la formación de los diferentes productos de reacción obtenidos experimentalmente. Para efectos prácticos en la explicación de la formación de productos de reacción, se ha considerado como modelo de reacción el glicerol (ESQUEMA 1) y su implicación en la formación de otros productos obtenidos experimentalmente.

### 3.1. Energías de reacción $\Delta E$ , $\Delta H$ , $\Delta G_{Gibbs}$ de algunos productos

La TABLA 1, muestra las energías electrónicas de los reactivos y productos involucrados en la reacción OP + CO<sub>2</sub> para obtener productos de valor.

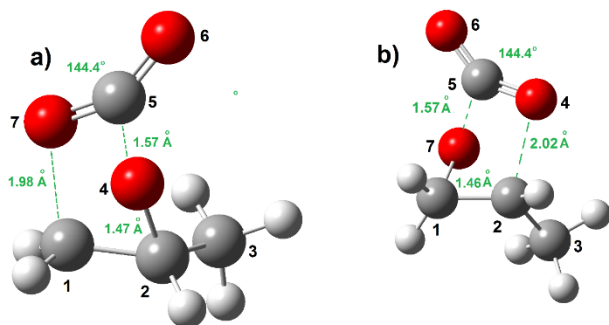
TABLA 1. Energía electrónica de los reactivos y productos obtenidas con B3LYP/6-31++G\*\*

React/Produc	E <sub>HOMO</sub> (eV)	E <sub>LUMO</sub> (eV)	$\Delta E_{HL}$ (eV)
<i>Reactivos</i>			
CO <sub>2</sub>	-10.503	-0.537	9.967
OP	-7.543	-0.182	7.361
<i>Estados de Transición (TS)</i>			
TS1	-7.643	-3.879	3.764
TS2	-7.484	-3.932	3.551
<i>Productos</i>			
CP o CC	-8.364	-0.600	7.764
Glicerol	-7.472	-0.668	6.804
CG	-8.422	-0.639	7.783
H <sub>2</sub> O	-8.788	-0.634	8.155
PG	-7.440	-0.571	6.869

Como se puede observar en la TABLA 1, la energía electrónica HOMO cambia muy poco, mientras que la energía LUMO varía más. La diferencia  $\Delta E_{HL}$  muestra que el CO<sub>2</sub>, OP, CP, glicerol, CG, H<sub>2</sub>O y el propilenglicol (PG) presenta una separación electrónica de 6.87 a 9.97 eV, lo que indican que son especies estables, mientras que los TS1 y TS2 presentan una separación electrónica de 3.62 eV. Esto indica que son sistemas muy reactivos.





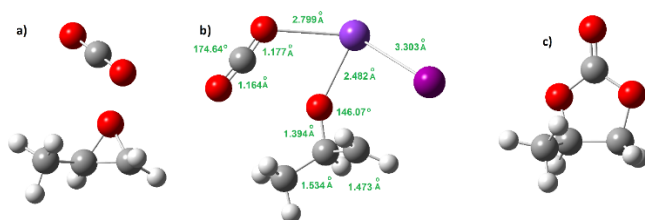


**FIGURA 2.** Estado de transición sin KI a) TS1 y b) TS2. El TS1 es la interacción del O del OP con el C de CO<sub>2</sub> y el TS2 es la interacción del O de CO<sub>2</sub> con el C1 del propileno

En la FIGURA 2, se observan los dos estados de transición estimados sin KI para el mecanismo de reacción OP + CO<sub>2</sub>. El TS1 es la interacción del O del OP con el C de CO<sub>2</sub> y el TS2 es la interacción del O de CO<sub>2</sub> con el C2 del propileno, considerando cálculos de estructura electrónica en fase gas. Los dos estados de transición presentan una frecuencia imaginaria característica de los TS's, a - 680.69 cm<sup>-1</sup> (TS1) y - 557.54 cm<sup>-1</sup> (TS2), respectivamente, donde ambos estados de transición se obtuvieron a través de un IRC que conecta a reactivos y productos, en fase gas. La diferencia de la barrera de reacción en este sistema es de aproximadamente 6 kcal/mol, lo que indica que ambos TS's se pueden llevar a cabo, casi simultáneamente

### 3.3 Estados de transición de la reacción PO + CO<sub>2</sub>

Para que esta reacción PO + CO<sub>2</sub> se lleve a cabo, es necesario activar el oxígeno del óxido de propileno. Esto se alcanza, mediante el uso de KI como catalizador presente en la superficie de  $\gamma$ -alúmina. La FIGURA 3a, muestra la interacción del PO + CO<sub>2</sub> al inicio de la reacción, la FIGURA 3b muestra la interacción KI con el OP, donde se observa que el I<sup>-</sup> activa al oxígeno del OP a una distancia de 2.48 Å, y la FIGURA 3c muestra la formación del CP después de la cicloadición de PO y CO<sub>2</sub>.



**FIGURA 3.** Etapas importantes en el mecanismo de reacción: a) Interacción de OP + CO<sub>2</sub>; b) Estado de transición considerando el KI

como catalizador en la reacción de cicloadición de CO<sub>2</sub> + OP; c) CP después de la cicloadición de CO<sub>2</sub> + OP.

Al inicio de la reacción el OP, el CO<sub>2</sub> y el KI, están muy alejados, FIGURA 3a, a medida que va evolucionando la reacción el KI y el CO<sub>2</sub> se van acercando al PO, FIGURA 3b, a través de un retro-donación de carga electrónica entre el O del CO<sub>2</sub> y el I<sup>-</sup>. El K<sup>+</sup>, se dispersa en la superficie de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como se observa en la FIGURA 3b el I<sup>-</sup> activa al O del OP a una distancia de 2.48 Å y al oxígeno del CO<sub>2</sub> a una distancia de enlace de 2.79 Å, casi de manera instantánea, es decir que el I<sup>-</sup> activa a ambos oxígenos, el I<sup>-</sup> se va separando del K<sup>+</sup> a una distancia de enlace de 3.30 Å, la cual es muy próxima a la distancia de enlace de K-I en estado sólido de 3.46 Å, sobre la superficie de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (FIGURA 3a); una vez activado el O del PO se rompe el anillo C-O-C a una distancia de separación C-O de 2.14 Å, mientras que la distancia C-O del O enlazado a la cadena alquílica es de 1.39 Å en el propileno, esto indica que una vez activado el enlace C-O y el CO<sub>2</sub> empieza a acercarse al PO.

Como se sabe, el CO<sub>2</sub> es una molécula lineal con una distancia de enlace C-O de 1.16 Å, con un ángulo de enlace de 180°. Al interaccionar el CO<sub>2</sub> con el PO, el O del PO se une al C del CO<sub>2</sub> y un O del CO<sub>2</sub> se une al C del propileno, formando el carbonato de propileno CP. La distancia de enlace C-O es de 1.44 Å en ambos lados, formando un ciclo de cinco átomos, tres de C y dos de O, una estructura muy simétrica. La distancia de enlace C-O en el CO ahora es mayor que 1.18 Å en el doble enlace C=O y de 1.36 Å en el C-O, es decir este enlace se alarga, porque se satura alcanzando una hibridación *sp*<sup>3</sup>, mientras que el ángulo de enlace O-C-O ahora es de 124°, típica de una hibridación *sp*<sup>2</sup>. La estructura del carbonato es plana con ángulos de 120° y con hibridación *sp*<sup>2</sup>, Figura 3c.

Finalmente, la FIGURA 4 muestra la barreras de reacción para la cicloadición del OP + CO<sub>2</sub> para forma CP, sin KI, con un TS1 a través de la interacción del O del OP con el C de CO<sub>2</sub> y el TS2 es la interacción del O de CO<sub>2</sub> con el C2 del propileno, considerando cálculos de estructura electrónica en fase gas. Como se observa en FIGURA 4, barrera de reacción, entre el TS 1 y el TS 2 es de 6.2 kcal/mol.



Con base a los resultados obtenidos con estructura electrónica aplicando DFT, se puede proponer un mecanismo global, considerando la primera etapa estudiada, la formación del CP y ahora continuar la etapa de CP + PG + KI, como el que se muestra en la ESQUEMA 4.



Para esto último, se necesitan otros tres estados de transición, mostrados entre paréntesis en el ESQUEMA 4, para lo cual requiere más recursos computacionales, hardware y software, que implica un costo adicional en las propuestas de investigación a desarrollar más adelante.

Para la reacción de cicloadición de CO<sub>2</sub> con PO, se han investigado y dilucidado el mecanismo de reacción, con DFT, con y sin KI como catalizador. Los resultados teóricos muestran que la esencia catalítica de KI se encuentra en la acción sinérgica binaria del catión K<sup>+</sup> y el anión I<sup>-</sup>, que descompone el OP en un solo paso, que favorece la apertura del anillo epoxi, y posteriormente un ataque electrofílico con CO<sub>2</sub> y el paso cíclico intramolecular. El KI reduce la barrera de energía de la cicloadición en 30 kcal/mol. El PO y el PG, promueven la cicloadición al actuar como co-catalizador.

[1]. a) Aresta M, Dibenedetto A, Pastorella C, Pápai I and Schubert I, *Reaction mechanism of the direct carboxylation of methanol to dimethylcarbonate: experimental and theoretical studies* Top. Catal. 40: 71 (2006); b) Kalhor MP, Chermette H, Chambrey S, and Ballivet-Tkatchenko D. *From CO<sub>2</sub> to dimethyl carbonate with dialkyl dimethoxystannanes: the key role of monomeric species* Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 2401, (2011); c) Aresta M, Dibenedetto A, Nocito



- F, Angelini A., Gabriele B, and Negri SD, Synthesis and characterization of a novel polystyrene-tethered niobium methoxo species. Its application in the CO<sub>2</sub>-based carboxylation of methanol to afford dimethyl carbonate. *Appl. Catal. A*, 387, 113 (2010); d) Ballivet-Tkatchenko D, Bernard F, Demoisson F, Plasseraud L, and Sanapureddy SR, *Tin-Based Mesoporous Silica for the Conversion of CO<sub>2</sub> into Dimethyl Carbonate*. *ChemSusChem*. 4, 1316 (2011); e) Foltran S, Cloutet E, Cramail H, and Tassaing T, *In situ FTIR investigation of the solubility and swelling of model epoxides in supercritical CO<sub>2</sub>* *J. Supercrit. Fluids*. 63, 52 (2012); f) Ma J, Liu J, Zhang Z, and Han, B, *The catalytic mechanism of KI and the co-catalytic mechanism of hydroxyl substances for cycloaddition of CO<sub>2</sub> with propylene oxide* *Green Chem*. 14, 2410 (2012).
- [2]. a) Yang ZZ, He LN, Miao CX, and Chanfreau S, Lewis Basic Ionic Liquids-Catalyzed Conversion of Carbon Dioxide to Cyclic Carbonates. *Adv. Synth. Catal.* 352, 2233 (2010); b) Lu XB, and Darensbourg DJ, *Cobalt catalysts for the coupling of CO<sub>2</sub> and epoxides to provide polycarbonates and cyclic carbonates* *Chem. Soc. Rev.* 41, 1462 (2012); c) Decortes A, Castilla AM, and Kleij AW, *Salen-Complex-Mediated Formation of Cyclic Carbonates by Cycloaddition of CO<sub>2</sub> to Epoxides* *Carbonates by Cycloaddition of CO<sub>2</sub> to Epoxides* *Angew. Chem., Int. Ed.* 49, 9822 (2010); d) Sun J, Wang JQ, Cheng WG, Zhang JX, Li XH, Zhang SJ, and She YB, *Chitosan functionalized ionic liquid as a recyclable biopolymer-supported catalyst for cycloaddition of CO<sub>2</sub>* *Green Chem*. 14, 654 (2012); e) Zhu AN, Jiang T, Han BX, Zhang JC, Xie Y, and Ma XM, *Supported choline chloride/urea as a heterogeneous catalyst for chemical fixation of carbon dioxide to cyclic carbonates*. *Green Chem*. 9, 169 (2007).
- [3]. R, and Tassaing T, *On the interaction between supercritical CO<sub>2</sub> and epoxides combining infrared absorption spectroscopy and quantum chemistry calculations*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 9209 (2011); b) Guo CH, Wu HS, Zhang XM, Song JY, and Zhang XZ, *A Comprehensive Theoretical Study on the Coupling Reaction Mechanism of Propylene Oxide with Carbon Dioxide Catalyzed by Copper(I) Cyanomethyl*, *J. Phys. Chem. A*, 113, 6710 (2009); c) Guo CH, Song JY, Jia JF, Zhang XM, and Wu HS, *Study on the Mechanism of the Coupling Reaction between Chloromethyloxirane and Carbon Dioxide Catalyzed by Re(CO)<sub>5</sub>Br*, *Organometallics* 29, 2069 (2010); d) Guo CH, Zhang XM, Jia JFS, and Wu H, *Theoretical study on the mechanism of nickel(0)-mediated coupling between carbon dioxide and epoxyethane* *THEOCHEM*. 916, 125 (2009); e) Sun H, and Zhang DJ, *Density Functional Theory Study on the Cycloaddition of Carbon Dioxide with Propylene Oxide Catalyzed by Alkylmethylimidazolium Chlorine Ionic Liquids* *J. Phys. Chem. A*, 111, 8036 (2007); f) Wang JQ, Dong K, Cheng WG, Sun J, and Zhang SJ, *Insights into quaternary ammonium salts-catalyzed fixation carbon dioxide with epoxides* *Catal. Sci. Technol.* 2, 1480 (2012); g) Man ML, Lam KC, Sit WN, Ng SM, Zhou Z, Lin Z, and Lau CP, *Synthesis of Heterobimetallic Ru□Mn Complexes and the Coupling Reactions of Epoxides with Carbon Dioxide Catalyzed by these Complexes* *Chem.–Eur. J.* 12, 1004 (2006); h) Ren Y, Guo CH, Jia JF, and Wu HS, *A Computational Study on the Chemical Fixation of Carbon Dioxide with Epoxide Catalyzed by LiBr Salt* *J. Phys. Chem. A* 115, 2258 (2011).
- [4]. Huang JW, and Shi M, *Chemical Fixation of Carbon Dioxide by NaI/PPh<sub>3</sub>/PhOH*. *J. Org. Chem.* 68, 6705 (2003).
- [5]. Song JL, Zhang ZF, Han BX, Hu SQ, Li WJ, and Xie Y, *Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO<sub>2</sub> catalyzed by potassium halide in the presence of b-cyclodextrin*, *Green Chem*. 10, 1337 (2008).
- [6]. Liang SG, Liu HZ, Jiang T, Song JL, Yang GY, and Han BX, *Highly efficient synthesis of cyclic carbonates from CO<sub>2</sub> and epoxides over cellulose/KI*, *Chem. Commun.* 47, 2131 (2011).
- [7]. Sun J, Ren JY, Zhang SJ and Cheng WG, *Water as an efficient medium for the synthesis of cyclic carbonate* *Tetrahedron Lett.* 50, 423 (2009).
- [8]. a) Zhou CH, Beltrami JN, Fana YX, and Lu GQ, *Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals* *Chem. Soc. Rev.* 37, 527 (2008); b) Zheng YG, Chen XL, Shen YC, *Commodity Chemicals Derived from Glycerol, an Important Biorefinery Feedstock* *Chem. Rev.* 108, 5253 (2008); c) Behr A, Eilting J, Irawadi K, Leschinski J, and Lindner F, *Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol* *Green Chem*. 10, 13 (2008); d) Ma J, Song J, Liu H, Liu J, Zhang Z, Jiang T, Fan H, and Han B, *One-pot conversion of CO<sub>2</sub> and glycerol to value-added products using propylene oxide as the coupling agent* *Green Chem*. 14, 1743 (2012).







- [9]. a) Shen Y, Zhang S, Li H, Ren Y, and Liu H, *Efficient Synthesis of Lactic Acid by Aerobic Oxidation of Glycerol on Au-Pt/TiO<sub>2</sub> Catalysts* Chem.-Eur. J. 16, 7368 (2010); b) Demirel S, Lehnert K, Lucas M, and Claus P, *Use of renewables for the production of chemicals: Glycerol oxidation over carbon supported gold catalysts* Appl. Catal. B 70, 637 (2007).
- [10]. a) Jiang T, Zhou YX, Liang SG, Liu HZ, and Han. *Hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Ru-Cu bimetallic catalysts supported on clay with the aid of ionic liquids*. Green Chem. 11, 1000 (2009); b) Dasari MA, Kiatsimkul PP, Sutterlin WR, Suppes G. J, Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. Appl. Catal. A 281, 225 (2005).
- [11]. Katryniok B, Paul S, Bellière-Baca V, Reyes P, and Dumeignil F, *Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol*. Green Chem. 12, 2079 (2010).
- [12]. a) Rokicki G, Rakoczy P, Parzuchowski P, and Sobiecki M., *Hyperbranched aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer: glycerol carbonate*, Green Chem. 7, 529 (2005); b) Climent MJ, Corma A, Frutos PD, Iborra S, Noy M, Veltz A, and Concepción P. *Chemicals from biomass: Synthesis of glycerol carbonate by transesterification and carbonylation with urea with hydrotalcite catalysts. The role of acid-base pairs*, J. Catal. 269, 140 (2010); c) Kim SC, Kim YH, Lee H, Yoon DY, and Song B. K, *Lipase-catalyzed synthesis of glycerol carbonate from renewable glycerol and dimethyl carbonate through transesterification*. J. Mol. Catal. B: Enzym. 49, 75 (2007); d) Tan KT, Lee KT, and Mohamed AR, *Optimization of supercritical dimethyl carbonate (SCDMC) technology for the production of biodiesel and value-added glycerol carbonate* Fuel 89, 3833 (2010); e) Ochoa-Gómez JR, Gómez-Jiménez-Aberasturi O, Maestro-Madurga B, Pesquera-Rodríguez A, Ramírez-López C, Lorenzo-Ibarreta L, Torrecilla-Soria J, and Villarán-Velasco MC, *Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification: Catalyst screening and reaction optimization* Appl. Catal., A 366, 315 (2009); f) Aresta M, Dibenedetto A, Nocito F, and Ferragina C, *Valorization of bio-glycerol: New catalytic materials for the synthesis of glycerol carbonate via glycerolysis of urea* J. Catal. 268, 106 (2009); g) Alvarez MG, Segarra AM, Contreras S, Sueiras JE, Medina F, Figueras F, *Enhanced use of renewable resources: Transesterification of glycerol catalyzed by hydrotalcite-like compounds* Chem. Eng. J. 161 340-345, (2010).
- [13]. a) Hu J, Li J, Gu Y, Guan Z, Mo W, Ni Y, Li T, and Li G, *Oxidative carbonylation of glycerol to glycerol carbonate catalyzed by PdCl<sub>2</sub>(phen)/KI* Appl. Catal. A 386, 188 (2010); b) Mizuno T, Nakai T, and Mihara M, *New synthesis of glycerol carbonate from glycerol using sulfur-assisted carbonylation with carbon monoxide*. Heteroat. Chem. 21, 99 (2010); c) Aresta M, Dibenedetto A, Nocito F, and Pastore C, *A study on the carbonylation of glycerol to glycerol carbonate with carbon dioxide: The role of the catalyst, solvent and reaction conditions*, J. Mol. Catal. A: Chem. 257, 149 (2006); d) Dibenedetto A, Angelini A, Aresta M, Ethiraj J, Fragale C, and Nocito F, *Converting wastes into added value products: from glycerol to glycerol carbonate, glycidol and epichlorohydrin using environmentally friendly synthetic routes* Tetrahedron 67, 1308 (2011); e) Georgea J, Patel Y, Pillai SM, and Munshic P, *Methanol assisted selective formation of 1,2-glycerol carbonate from glycerol and carbon dioxide using nBu<sub>2</sub>SnO as a catalyst* J. Mol. Catal. A: Chem. 304, 1 (2009).
- [14]. a) García-Sancho C, Moreno-Tost R, Mérida-Robles JM, Santamaría-González J, Jiménez-López A, and Torres PM, *Etherification of glycerol to polyglycerols over MgAl mixed oxides* Catal. Today 167, 84 (2011); b) Clacens JM, Pouilloux Y, and Barrault J, *Selective etherification of glycerol to polyglycerols over impregnated basic MCM-41 type mesoporous catalysts* Appl. Catal. A 227, 181 (2002).
- [15]. a) Sirijaraensre, J. *Structures and mechanisms of CO<sub>2</sub> cycloaddition with styrene oxide on bimetallic M-Cu-BTC MOFs (M= Mg, Ca, Al, and Ga): a DFT study*. New Journal of Chemistry, 45(10), 4729-4737 (2021); b) Kiatkittipong, K., Mohamad Shukri, M. A. A., Kiatkittipong, W., Lim, J. W., Show, P. L., Lam, M. K., & Assabumrungrat, S. *Green Pathway in Utilizing CO<sub>2</sub> via Cycloaddition Reaction with Epoxide-A Mini Review. Processes*, 8(5), 548 (2020); c) Li, X., Cheetham, A. K., & Jiang, J. *CO<sub>2</sub> cycloaddition with propylene oxide to form propylene carbonate on a copper metalorganic framework: A density functional theory study*. Molecular Catalysis, 463, 37-44, (2019).
- [16]. McCarver, G. A., Rajeshkumar, T., & Vogiatzis, K. D. *Computational catalysis for metal-organic*







- frameworks: An overview. Coordination Chemistry Reviews.* 436, 213777 (2021)..
- [17]. Morales-García, A., Viñes, F., Gomes, J.R.B., Illas, F. *Concepts, models, and methods in computational heterogeneous catalysis illustrated through CO<sub>2</sub> conversion. WIREs Comput Mol Sci.* e1530 (2021).
- [18]. Díaz Velázquez H, Guzman Pantoja J, Meneses Ruiz E, García de León R, Martínez Palou R, *Efficient Synthesis of Organic Carbonates to the Multigram Level from CO<sub>2</sub> Using a New Chitin-Supported Catalyst* Catal. Lett. 147, 2260-2268 (2017)
- [19]. Ma J, Song JL, Liu HZ, Liu JL, Zhang ZZ, Jiang T, Fan HL, and Han BX, *One-pot conversion of CO<sub>2</sub> and glycerol to value-added products using propylene oxide as the coupling agent* Green Chem. 14, 1743 (2012).
- [20]. Büttner H, Longwitz L, Steinbauer J, Wulf C, Werner T, *Recent Developments in the Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO<sub>2</sub>* Top. Curr. Chem. 375, 50 (2017)
- [21]. Comerford JW, Ingram IDV, North M, Wu X, *Sustainable metal-based catalysts for the synthesis of cyclic carbonates containing five-membered rings* Green Chem. 17, 1966-1987 (2015).
- [22]. Frisch Hrant AE, Hratchian P, Dennington II RD Keith TA, Millam J. *Gaussian 5*, (1997)
- [23]. Frisch, MJ, Trucks GW., Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman J R, Scalmani G, Barone V, Petersson GA, Nakatsuji H, Li X, Caricato M, Marenich A, Bloino J, Janesko BG, Gomperts R, Mennucci B, Hratchian P, Ortiz JV, Izmaylov AF, Sonnenberg JL, Williams-Young D., Ding F, Lipparini F, Egidi F, Goings J, Peng B, Petrone A, Henderson T, Ranasinghe D, Zakrzewski VG, Gao J, Rega N, Zheng G, Liang W, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Throssell K, Montgomery Jr. J. A., Peralta J. E., Ogliaro F, Bearpark M., Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Keith T, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant J. C., Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Millam JM, Klene M, Adamo C, Cammi R., Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Farkas O, Foresman JB, and Fox DJ, *Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016. Gaussian 09, Revision A.02*
- [24]. Pople, JA, Head-Gordon M, D. Fox J, Raghavachari K, and Curtiss LA, *Gaussian-1 theory: A general procedure for prediction of molecular energies*, J. Chem. Phys. 90, 5622 (1989).
- [25]. Lee, C. Yang W, and Parr RG, *Development of the Colle-Silvetti correlation-energy formula into functional of the electron density* Physical Review B 37 785 (1988).
- [26]. Hay PJ, and Wadt WR *Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg* J. Chem. Phys. 82 270 (1985)
- [27]. Wadt WR, and Hay PJ *Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi* J. Chem. Phys. 82, 284 (1985)
- [28]. Hay PJ, and Wadt WR *Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals* J. Chem. Phys. 82, 299 (1985)



**DRA. LEONOR ANGELICA GUERRERO-ZUÑIGA** Nombre del Primer Autor. Bióloga por la Facultad de Ciencias de la UNAM; obtuvo el grado de Maestría y Doctorado en el 2000 y 2005, respectivamente en Ciencias Químicas Biológicas, en la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas del Instituto Politécnico Nacional. Ha laborado en el Instituto Mexicano del Petróleo desde el año 1994 en las áreas de servicios tecnológicos e investigación, en evaluaciones de impacto y diagnóstico ambiental de sitios contaminados con hidrocarburos, en particular sobre la evaluación de procesos enzimáticos de ciertas especies de plantas que se han adaptado a condiciones de contaminación para su aplicación en la transformación de hidrocarburos aromáticos policíclicos. Actualmente la Dra. Guerrero, se encuentra laborando en la Gerencia de Transformación de Biomasa de la Dirección en Transformación de Hidrocarburos en el desarrollo de proyectos de investigación sobre biocombustibles avanzados como etanol celulósico y bioturbosina a partir de aceites vegetales no comestibles, y





en la identificación de bioproductos de valor agregado a partir de biomasa como lignina, celulosa y hemicelulosa.

nueva línea de investigación sobre componentes de transformación de biomasa, como lignina, celulosa y hemicelulosa.

## **M. en C. ANA CRISTINA RAMÍREZ-GALLARDO**

**Nombre del Segundo Autor.** Nació en 1992 en la Ciudad de México. Cursó los estudios de Licenciatura en la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), obteniendo el grado de Ingeniera Química en 2017. En ese mismo año, ingresó al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) para cursar los estudios de posgrado, graduándose en 2019 como mejor promedio de su generación y obteniendo el grado de Maestra en Ciencias. La maestra Ramírez-Gallardo cuenta con amplia experiencia en estudios cinéticos y termodinámicos aplicado teoría de funcionales de la densidad (DFT), así como la dinámica de partícula disipativa (DPD). Actualmente se encuentra cursando estudios de doctorado en el IMP. Su investigación actual está enfocada en el desarrollo y modelado termodinámico del gradiente composicional de hidrocarburos pesados, mediante la aplicación de termodinámica continua.

## **DR. VICTOR HUGO UC-ROSAS Nombre del Tercer**

**Autor.** Nació en 1967 en la Ciudad de México, México. Recibió su doctorado en 2003 en la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM), México y en la Université Joseph Fourier (Université Grenoble Alpes, actualmente), Francia. Tiene una amplia experiencia en el estudio de mecanismos de reacción de compuestos orgánicos por medio de cálculos Ab Initio y el análisis con el método de Átomos en Moléculas (AIM) de estructuras de moléculas. Su investigación actual es el estudio de los estados excitados de moléculas con métodos multireferenciales

## **DR. ISIDORO GARCIA-CRUZ Nombre del Cuarto**

**Autor.** Nació en 1964 en la ciudad de Puebla, MÉXICO. Recibió su doctorado en 1991 en la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) de la Ciudad de México. Se incorporó al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) en 1993. Tiene una amplia experiencia en el modelado y simulación de catalizadores y transformación de hidrocarburos. El profesor García-Cruz es experto en estudios cinéticos y termoquímicos aplicando teoría funcional de la densidad (DFT). Su investigación actual se centra en el modelado y diseño de catalizadores para combustibles limpios y renovables, adsorción y captura de CO<sub>2</sub> a través de diferentes materiales. Recientemente, se incorporó a una





## Control en cascada con múltiples mediciones de temperatura para columnas de destilación: una propuesta basada en el análisis multiescala

JAZAEL G. MOGUEL-CASTAÑEDA<sup>1</sup>, CLAUDIO B-ARROYO<sup>2</sup>, HÉCTOR PUEBLA<sup>1</sup>,  
ELISEO HERNANDEZ-MARTINEZ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, MÉXICO.

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Química, CUCEI-Universidad de Guadalajara, Jalisco, C.P. 44430, MÉXICO

<sup>3</sup>Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Xalapa, Veracruz, C.P. 91000, MÉXICO.

Autor de Correspondencia: Jazael G. Moguel-Castañeda ([jazael\\_moguel@hotmail.com](mailto:jazael_moguel@hotmail.com)).

**RESUMEN** En este trabajo se presenta un análisis en columnas de destilación para determinar la posición para la colocación de sensores de temperatura que mejoren el desempeño de controladores en cascada de tipo composición-temperatura. Para ello, se implementó el análisis multiescala de rango reescalado a partir de series de tiempo de temperatura generadas sintéticamente. Se obtiene una serie de tiempo para cada plato de la columna y se calcula el índice multiescala (i.e., exponente de Hurst). Los resultados muestran que las series de tiempo exhiben un exponente de Hurst dependiente de la posición del plato y que puede relacionarse con la variación de la sensibilidad en la colocación de sensores de temperatura. Estos resultados se compararon con el desempeño del controlador en cascada realizando un barrido de la medición de temperatura en todos los platos de la columna, identificando que los platos con menor error de regulación del controlador exhiben los valores más grandes del índice multiescala. Considerando dicha correlación se proponen las guías para diseño de control en cascada con múltiples mediciones (i.e., 2 sensores de temperatura), lo que conduce a mejoras en el desempeño del controlador frente a perturbaciones externas.

**PALABRAS CLAVE:** Columnas de destilación, Control en cascada, Análisis de sensibilidad, Series de tiempo, Análisis multiescala

### 1. INTRODUCCIÓN

La destilación es la operación de separación más utilizada dentro de las industrias química y petroquímica para la separación de flujos de alimentación y la purificación de productos finales o intermedios. Aunado a esto, es una de las operaciones que tiene mayor consumo de energía

representando uno de los gastos más importantes. Por lo tanto, se exige una operación eficiente que permita alcanzar la demanda de la calidad de los productos y la menor energía consumida [1, 2]. Para ello, se requiere del diseño de esquemas de control robustos que garantice el funcionamiento seguro y estable de la columna, lo cual puede llegar a presentar muchas dificultades desde la elección del controlador adecuado hasta su aplicación [3]. Lo anterior, debido a las características de las columnas de destilación como: dinámica compleja, fuertes interacción entre los componentes, termodinámica no ideal, alta no linealidad y naturaleza distribuida [4]. Por ello, diferentes investigaciones se han enfocado en el desarrollo de esquemas de control eficientes que permitan la adecuada operación frente a perturbaciones externas y acciones de control de respuesta rápida y precisa.

Los esquemas de control lineal de tipo PID y sus variantes son ampliamente usados, debido ventajas como su estructura simple basada en entrada/salida, fácil implementación y operación y su variedad de métodos de sintonizado [5, 6]. Algunas dificultades que afectan el buen desempeño de los controladores de composición es la limitación en la medición en línea de las variables de interés, además de que suele ser costosa y los equipos de medición pueden presentar retardos en las determinaciones. Por lo tanto, los esquemas de control de un solo lazo pueden mostrar respuestas lentas. Por ello, la aplicación de esquemas de control en cascada composición-temperatura en sistemas donde la respuesta temporal de las variables de salida es lenta o tiene retrasos es una buena alternativa, puesto que, la regulación de las perturbaciones puede ser más rápida [7, 8].

Aunado a esto, el desempeño del esquema de control en cascada composición-temperatura en sistemas de naturaleza distribuida puede variar con la posición del sensor de temperatura y ser mejorado mediante la ubicación adecuada del sensor o con la implementación de múltiples mediciones





de temperatura [9, 10]. El uso de más de una medición de temperatura proporciona mayor información del comportamiento y dinámica del sistema en diferentes secciones de la columna. Además, se ha encontrado que las zonas donde se favorece el desempeño presentan desplazamientos, lo cual modifica su efectividad [11].

Por lo anterior, algunas investigaciones se han enfocado en la búsqueda de las mejores posiciones para la localización de los sensores de temperatura, por ejemplo, en Kookos y Perkins [12] proponen un problema de programación lineal entera mixta (MILP) en una columna desisobutanizadora de tres componentes considerando la penalización económica y la desviación del valor nominal en el tiempo. Mas adelante, en Castellanos-Sahagún et al. [10] proponen un esquema de control composición-temperatura en una configuración de múltiples entradas- múltiples salidas para una columna de destilación binaria, en el cual ubican la posición de dos mediciones de temperatura ubicadas donde existe el mayor cambio de temperatura entre platos. Empleando un sensor en la zona de rectificación y otro en la de agotamiento. Así mismo, Mello et al. [13] proponen el uso de dos controles de temperatura en el condensador y rehervidor, sumando a estos, otros dos lazos de control distribuidos en un plato de la zona de rectificación y de agotamiento de la columna, respectivamente. La selección de los platos fue mediante un análisis de sensibilidad basado en la ganancia del proceso. Encontrando que la propuesta del control distribuido presenta mejoras en el desempeño comparado con el control convencional. Recientemente, Moguel-Castañeda et al. [11] realizaron un estudio de sensibilidad basado en el análisis multiescala de series de tiempo de temperatura de diferentes posiciones de un reactor tubular. Sus resultados mostraron zonas sensibles para la colocación sensores de temperatura que se comprobaron con la implementación de un controlador en cascada incorporando el sensor de temperatura en posiciones discretizadas del reactor. La evaluación de la implementación del controlador colocando el sensor en diferentes posiciones y sujeto a diferentes tipos de perturbaciones, mostró que el método multiescala es capaz de proporcionar una buena guía para la colocación de sensores de temperatura.

En ese sentido, en este trabajo se propone determinar la localización de sensores de temperatura en esquemas de control en cascada composición-temperatura para columnas de destilación, mediante un análisis multiescala de series de tiempo. Las series de tiempo se obtienen de cada plato cuando el sistema está expuesto a perturbaciones externas de temperatura y concentración. Los resultados mostraron que el índice multiescala varía con la posición del plato. También se implementó un esquema de control composición-temperatura evaluando el desempeño del controlador considerando la

medición de temperatura en cada uno de los platos de la columna, encontrando que el desempeño del controlador se relaciona con los de mayor índice multiescala. Esta información se empleó para el diseño de esquemas de control de múltiples mediciones, donde los resultados mostraron mejoras en el desempeño del controlador expuesto a perturbaciones externas de composición y temperatura.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Modelo matemático de la columna de destilación

En este trabajo se consideran dos casos de estudio, una mezcla binaria metanol-agua y una mezcla ternaria benceno-tolueno-o-xileno. En modelo matemático de la columna considera las siguientes suposiciones:

- Equilibrio líquido-vapor en cada plato
- La fase vapor se considera ideal
- La fase líquida se considera no ideal para la mezcla binaria e ideal para la mezcla multicomponente
- Presión constante

Los balances de masa y energía por componente por cada etapa de la columna son descritos como sigue:

$$\frac{d(Mx_{i,j})}{dt} = V_{j-1}y_{i,j-1} - V_jy_{i,j} + L_{j+1}x_{i,j+1} - L_jx_{i,j} \quad (1)$$

$$\frac{d(Mh_j)}{dt} = V_{j+1}H_{j+1} + L_{j-1}h_{j-1} - V_jH_j - L_jh_j \quad (2)$$

donde  $M$  es el flujo molar (kmol/min),  $x$  y  $y$  son las fracciones molares en la fase líquido y vapor, respectivamente. Los subíndices  $i$  y  $j$  indican el componente y la posición del plato. Los flujos molares de líquido y vapor en cada etapa son  $L$  y  $V$ , respectivamente. En el balance de energía de cada plato se expresa como

$$H = \sum_{i=1}^n \left( y_{i,j} C_{p,i,V} (T - T_{ref}) + \lambda_i \right)$$

$$h = \sum_{i=1}^n x_{i,j} C_{p,i,L} (T - T_{ref})$$

donde  $H$  y  $h$  son la entalpía (KJ/kg) en cada plato de las fases vapor y líquido, respectivamente,  $C_{p,V}$  y  $C_{p,L}$  es la capacidad calorífica de vapor y líquido del componente  $i$  (KJ/kgmol°C),  $T$  es la temperatura (°C),  $\lambda_i$  es el calor latente de vaporización por componente (KJ/kgmol) y  $n$  es el número de componentes de la mezcla. El balance de flujos molares por cada plato se presenta en la ecuación (3).





$$\frac{d(M_j)}{dt} = V_{j+1} + L_{j-1} - V_j - L_j \quad (3)$$

El equilibrio líquido-vapor esta dado por la ley de Raoult y la presión de vapor se calcula mediante ecuación de Antoine:

$$P \sum_{i=1}^n y_{i,j} = \sum_{i=1}^n x_{i,j} \gamma_{i,j} P_{i,j}^* \quad (4)$$

$$\ln P_{i,j}^* = A_i - \frac{B_i}{C_i + T_j} \quad (5)$$

donde  $P$  es la presión total,  $P^*$  es la presión de vapor por componente y  $\gamma_i$  es el coeficiente de actividad por componente. Para la solución de las ecuaciones diferenciales se usó el método de Runge-Kutta de cuarto orden.

## 2.2. Obtención se series de tiempo

Las series de tiempo presentan fluctuaciones que pueden verse como ruido aparentemente aleatorio, sin embargo, pueden contener información de autosimilitud, la cual puede encontrarse a diferentes escalas de tiempo y diferentes magnitudes. Estas características pueden analizarse mediante métodos multiescala como el análisis de rango reescalado (R/S), con el cual se ha podido identificar información fenomenológica del proceso [14].

La aplicación del método R/S requiere de series de tiempo complejas o con fluctuaciones, por lo tanto, se obtuvieron de manera sintética mediante la simulación del proceso expuesta a perturbaciones en el tiempo con ruido de tipo normal o Gaussiano de la relación de reflujo del condensador  $R=Lo/D$ , donde  $Lo$  es la cantidad de líquido que regresa a la columna desde el condensador y  $D$  es la cantidad de destilado que sale de la columna. De este modo, todo el sistema se mantiene oscilando aleatoriamente dentro de un rango (e.g. temperatura, entalpía, composición de los componentes etc), y se puede obtener una situación más parecida a la real teniendo en cuenta el ruido de las mediciones común en las variables de procesos químicos [15]. Este parámetro se eligió debido a su efecto directo en la dinámica de la columna. En la Figura 1 se presentan las fluctuaciones generadas de  $R$ , así como su efecto sobre las series de tiempo de temperatura de diferentes platos de la columna de destilación.

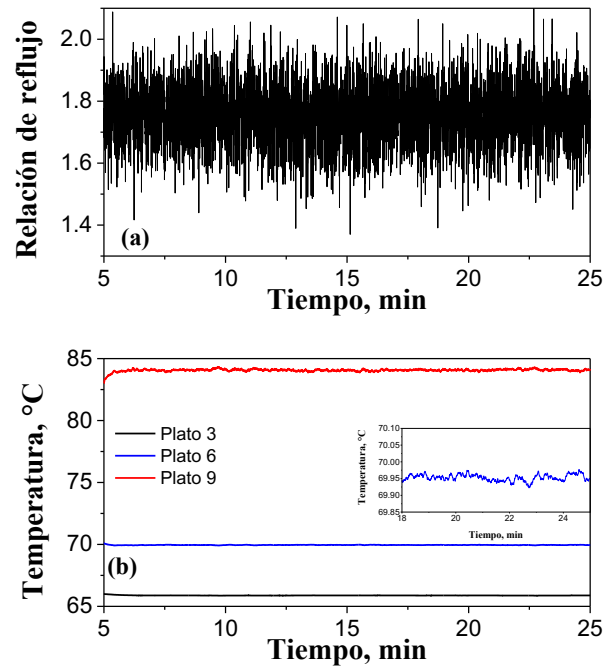


FIGURA 1. Series de tiempo generadas de la mezcla binaria, (a) relación de reflujo y (b) temperatura por plato.

## 2.3. Metodología de rango reescalado (R/S)

La metodología R/S es un análisis estadístico que consiste en la determinación de un rango formado por las sumas parciales de las desviaciones entre las series de tiempo y su promedio y este rango es reescalado por su desviación estándar. Tomando una serie de tiempo específica o secuencia dada por  $x$  de tamaño  $N$ , se considera una subsecuencia  $y$  de tamaño  $N_s$  donde  $N_s < N$ . Primero se calcula el promedio de la submuestra

$$\bar{y}_{N_s} = N_s^{-1} \sum_{i=1}^{N_s} y_i, \text{ posteriormente, las subsecuencias son}$$

$$\text{integradas a partir de las sumas parciales } z_i = \sum_{k=1}^i (y_k - \bar{y}_{N_s})$$

. Finalmente, el rango reescalado se obtiene de las sumas parciales y de la desviación estándar de la submuestra  $\sigma_{N_s}$ .

$$(R/S)_2 = \frac{1}{\sigma_{N_s}} \left[ \max_{1 \leq i \leq N_s} \{z_i\} - \min_{1 \leq i \leq N_s} \{z_i\} \right] \quad (6)$$

El rango reescalado se calcula con un número suficiente de submuestras  $y$  de diferentes tamaños  $N_s$ . Los tamaños de las submuestras de la secuencia  $x$  se encuentran escalados dentro de un rango  $N_s \in (N_{s_{\min}}, N_{s_{\max}})$ , donde  $N_{s_{\min}}=10$  y  $N_{s_{\max}}=N/4$  de acuerdo con lo establecido por Peng et al. [16]. El







estadístico  $R/S$  sigue una ley de potencia  $R / S(Ns) = \alpha Ns^H$  donde  $\alpha$  es una constante y  $H$  es el exponente de Hurst. Su cálculo se obtiene a partir de un gráfico log-log de  $R/S$  en función de la escala  $Ns$  generando una línea recta de pendiente  $H$ . Este análisis permite estudiar de manera global toda la serie de tiempo y caracterizarla mediante el cálculo del exponente multiescala Hurst, en caso de  $H=0.5$  la serie de tiempo será un sistema con ruido blanco lo cual significa que es un proceso aleatorio. Por otro lado, si  $H>0.5$ , la serie de datos tiene autocorrelaciones, por lo tanto, será persistente y presentará una memoria de largo plazo. Finalmente, si  $H<0.5$  la serie de tiempo será anti persistente, esto indica un comportamiento oscilatorio [17].

## 2.4. Esquema de control en cascada

El control en cascada propuesto es de tipo PI/PI y está integrado por un lazo primario (lazo de composición) que es regulado por la temperatura del plato de la columna (ecuación 7) y el lazo secundario de mediciones de temperatura distribuidas en los platos de la columna de destilación (lazo de temperatura) es regulado por la relación de reflujo  $R$  (ecuación 8):

$$T_{j,ref}(t) = \bar{T}_j + K_{p,c} e_1(t) + K_{I,c} \int_{t_c}^t e_1(t) dt \quad (7)$$

$$R(t) = \bar{R} + K_{p,T} e_2(t) + K_{I,T} \int_{t_c}^t e_2(t) dt \quad (8)$$

donde  $e_1 = x_{D,ref} - x_{D,i}(t)$  y  $e_2 = T_{j,ref} - T_j(t)$  son los errores de regulación de cada lazo.  $\bar{T}_j$  y  $T_{j,ref}$  es la temperatura nominal medida en cualquier plato de la columna y la temperatura de referencia generada por el primer lazo, respectivamente.  $x_{D,i}$  y  $x_{D,ref}$  es la medición de la composición del componente  $i$  en el destilado de la columna y la composición de referencia o deseada del componente  $i$ , respectivamente y  $\bar{R}$  es la relación de reflujo nominal. Por otro lado,  $K_{p,c}$  y  $K_{p,T}$  son las constantes proporcionales de cada lazo, mientras que  $K_{I,c}$  y  $K_{I,T}$  son las constantes integrales de cada lazo. Para evaluar la respuesta del controlador se calcula el índice de desempeño de la integral de error al cuadrado (ISE)

$$ISE = \int_{t_c}^t (x_{D,ref} - x_D(t))^2 dt \quad (9)$$

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Mezcla binaria metanol-agua

Para el caso de la mezcla binaria, se emplea una columna de destilación de 12 platos (conteo desde arriba hacia abajo), alimentando en el plato 9 de la mezcla metanol-agua equimolar, el diseño fue tomado de Castellanos-Sahagún et al., [10]. El esquema de control descrito en la sección 4 es implementado usando un solo sensor en diferentes platos de la columna. En la Figura 2a se tiene la respuesta del controlador frente a una serie de perturbaciones de tipo composición  $x_f=0.6$ ,  $x_f=0.5$ ,  $x_f=0.4$  y  $x_f=0.55$  en  $t=20$ , 40, 60 y 80 min, respectivamente, donde se observa que la dinámica del esquema de control depende de la posición donde se realiza la medición de temperatura. En la Figura 2b se demuestra que el desempeño del esquema de control depende de la posición donde sea medida la temperatura, por lo que resulta valioso realizar un estudio para determinar los platos más sensibles.

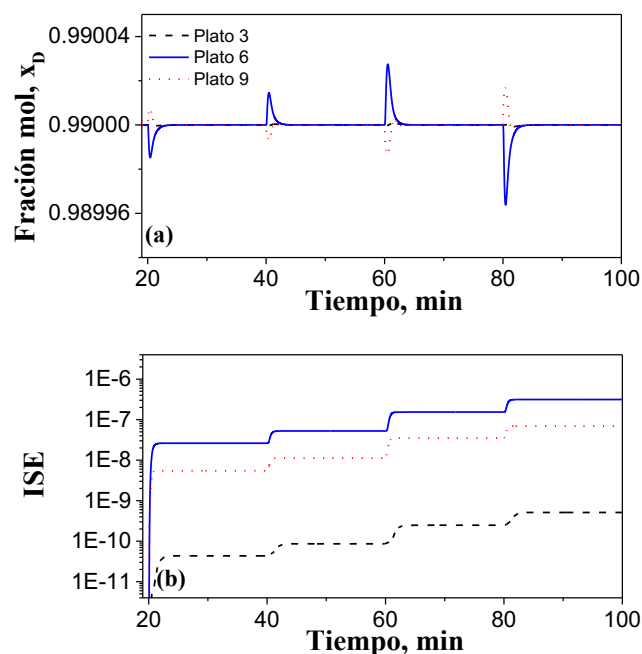


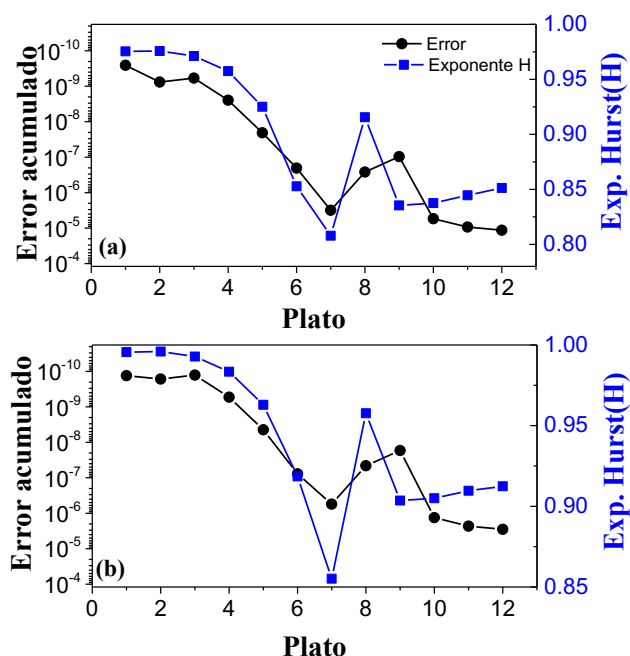
FIGURA 2. (a) Respuesta del esquema de control de la mezcla binaria y (b) integral del error al cuadrado.

Posteriormente, se realizó la evaluación del sensor de temperatura determinando el rendimiento del esquema de control frente a perturbaciones de composición y de temperatura colocando el sensor de temperatura en cada uno de los platos de la columna. En la Figura 3 se muestra el perfil del error acumulado, donde las zonas más sensibles son los platos 1 y 3 de la zona de rectificación, y los platos 8 y 9 para la zona de agotamiento. Las zonas sensibles encontradas son similares con lo reportado en la literatura por Castellanos-





Sahagún et al., [9] y Urrea et al. [18] que encontraron a los platos 9 y 12 y 3 y 11, respectivamente como los más adecuados para la colocación del sensor de temperatura. Al realizar el análisis multiescala de las series de tiempo de temperatura de cada plato con la metodología R/S, se encontró que valores más grandes del exponente de Hurst ( $H$ ) corresponde con los perfiles de error encontrados con el esquema de control. Esto indica que existe una correlación de los valores más grandes del exponente  $H$  con la mayor sensibilidad, i.e., con el menor error de regulación del esquema de control.



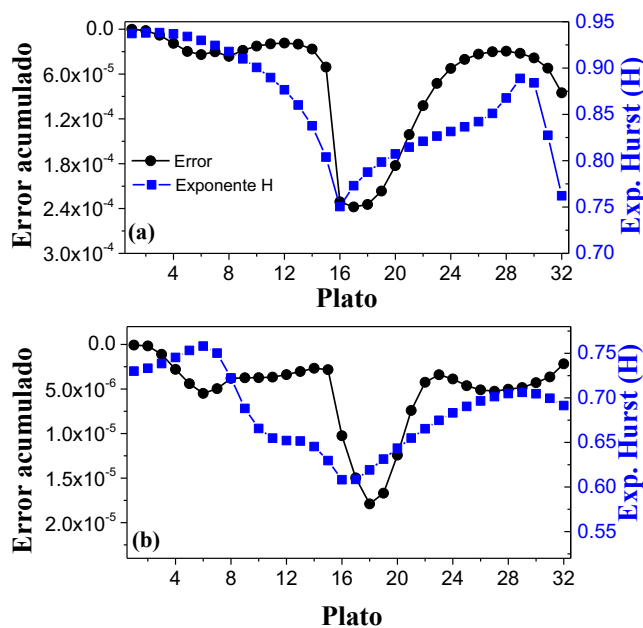
**FIGURA 3.** Comparación del índice multiescala con el desempeño del esquema de control (mezcla binaria): (a) evaluación con perturbaciones de composición y (b) evaluación con perturbaciones de temperatura.

### 3.2. Mezcla multicomponente benceno-tolueno-o-xileno

Para la mezcla ternaria se empleó una columna de destilación de 32 etapas y alimentando en el plato 16 con una composición de alimentación de  $x_f=0.3, 0.3$  y  $0.4$ , el diseño fue tomado de Luyben [19]. Del mismo modo que en el que en el caso de la mezcla binaria, se realizó la búsqueda de las mejores posiciones para el controlador considerando dos tipos de perturbaciones externas. En la Figura 4a se tiene el perfil de error para el caso de perturbaciones de composición, el cual mostró como zonas más sensibles los platos 1, 2 y 12 de la zona de rectificación y 27,28 y 29 de la zona de agotamiento. En el caso del perfil del exponente  $H$ , los platos con mayor valor (plato 1 y 29) coinciden con algunos de los platos de

menor error. Así mismo, el plato con mayor error y con menor valor de  $H$  es el plato 16.

Considerando perturbaciones de temperatura, los platos sensibles de acuerdo con el perfil de error para la zona de rectificación son los mismos, sin embargo, en la zona de agotamiento tienen un ligero desplazamiento, mostrando como más sensible el plato 23 y 32 (Figura 4b). Del mismo modo, el perfil del exponente  $H$  muestra una tendencia similar al perfil del error, especialmente los platos con menor rendimiento siendo 17 al 19, mientras que los de exponente  $H$  menor son 16 al 18.



**FIGURA 4.** Comparación del índice multiescala con el desempeño del esquema de control (mezcla multicomponente): (a) evaluación con perturbaciones de composición y (b) evaluación con perturbaciones de temperatura.

### 3.3. Esquema de control con múltiples mediciones

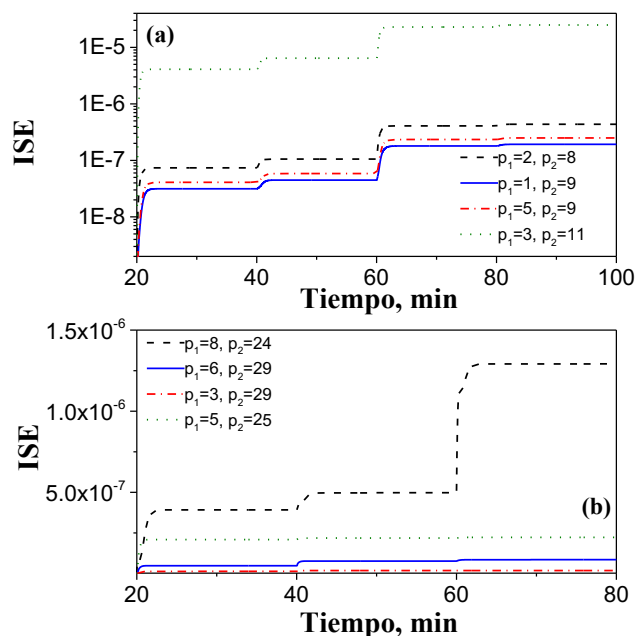
La evaluación del desempeño del controlador colocando el sensor en diferentes platos y la información obtenida del exponente  $H$ , permiten encontrar cuáles platos pueden ser los más adecuados para la medición de temperatura para el control en cascada. Por lo tanto, esta información se utilizó para la propuesta de un controlador que emplea el promedio de dos mediciones de temperatura. Para ello, se comparó el rendimiento del esquema de control frente a perturbaciones de composición y temperatura considerando los platos más sensibles encontrados con el análisis anterior. En la Figura 5a se presenta el esquema de múltiples mediciones de la mezcla binaria, donde el diseño que presenta un mejor de desempeño





es usando los platos 1 y 9, los cuales resultaron ser de los más sensibles.

Del mismo modo, para la mezcla ternaria se probaron usar dos sensores de temperatura ubicados en diferentes posiciones de la zona de rectificación y agotamiento. La combinación que obtuvo mejor desempeño fue usando el plato 3 y 29, los cuales resultaron con el mayor valor de exponente  $H$ , mientras que considerar mediciones empíricas como a la mitad de la zona de rectificación y agotamiento (platos 8 y 24) se obtiene un desempeño menor.



**FIGURA 5.** Integral del error al cuadrado para perturbaciones de temperatura y composición empleando 2 sensores de temperatura: (a) mezcla binaria y (b) mezcla multicomponente.

## 4. CONCLUSIONES

La respuesta del esquema de control en cascada depende del plato donde sea mediada la temperatura, por lo que, es importante realizar un estudio previo para la colocación de los sensores de temperatura. El uso de la metodología multiescala de rango reescalado de series de tiempo resulta una herramienta útil, ya que el exponente multiescala de cada plato se relaciona con el desempeño del controlador con una sola medición de temperatura. Por ello, la propuesta de usar esta información para el diseño de esquemas con múltiples mediciones es una buena alternativa para mejorar el desempeño de los controladores de columnas de destilación con mezclas binarias y multicomponentes.

## REFERENCIAS

- [1]. Luyben WL, *Steady-state energy conservation aspects of distillation column control system design*. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals 14: 321-325 (1975). 10.1021/i160056a007
- [2]. Fruehauf PS and Mahoney DP. *Improve distillation-column control design*. Chemical Engineering Progress 90: 75-83 (1994).
- [3]. Iqbal A and Ahmad SA, *Appropriate selections of distillation column control variable to improve integrating material recycle response*. Journal of King Saud University-Engineering Sciences 31: 106-113 (2019). 10.1016/j.jksues.2018.08.001
- [4]. Gupta S, Ray S and Samanta AN, *Nonlinear control of debutanizer column using profile position observer*. Computers & Chemical Engineering 33: 1202-1211. (2009). 10.1016/j.compchemeng.2008.12.009
- [5]. Bhat VS, Thirunavukkarasu I and Priya, SS, *Design and implementation of decentralized pi controller for pilot plant binary distillation column*. International Journal of Chem Tech Research, 10: 284-294 (2017).
- [6]. A. S. Baiesu and N. Paraschiv, *Binary distillation column top and bottom compositions control using two PI controllers tuned with GA*. 9th IEEE International Conference on Intelligent Data Acquisition and Advanced Computing Systems: Technology and Applications (IDAACS), pp. 537-542, 2017. 10.1109/idaacs.2017.8095139
- [7]. Matla-González D, Urrea-García G, Alvarez-Ramírez J, Bolaños-Reynoso E and Luna-Solano G, *Simulation and control based on temperature measurements for Petlyuk distillation columns*. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering 8: 880-894 (2013). 10.1002/apj.1733
- [8]. Qian X, Huang K, Jia S, Chen H, Yuan Y, Zhang L and Wang S, *Composition-Temperature Cascade Control of Dividing-Wall Distillation Columns by Combining Model Predictive and Proportional-Integral Controllers*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 58: 4546-4559 (2019). 10.1021/acs.iecr.8b06179
- [9]. Urrea-García GR, Reséndiz-Camacho S, Álvarez-Ramírez J and Luna-Solano G, *Variable Cascade Control Structure for Tubular Reactors*. Chemical Engineering & Technology 38: 521-529 (2015). 10.1002/ceat.201300518
- [10]. Castellanos-Sahagún E, Alvarez-Ramírez J and Alvarez J, *Two-point composition-temperature control of binary distillation columns*. Industrial & engineering chemistry research, 45: 9010-9023 (2006). doi.org/10.1021/ie060290d





- [11]. Moguel-Castañeda JG, Hernandez-Ayala JL, Gomez-Rodriguez R, Bastidas-Oyanedel JR, and Hernandez-Martinez E, *Multiscale Analysis to Determine the Sensitive Zones for Temperature Sensor Location in Tubular Reactors*. Chemical Engineering & Technology 44:1259-1269 (2021). 10.1002/ceat.202000053
- [12]. Kookos IK and Perkins JD, *An algorithmic method for temperature sensor location selection in distillation columns*. IFAC Proceedings 33: 527-532 (2000). 10.1016/S1474-6670(17)38594-4
- [13]. Mello GN, Battisti R, Urruth NS, Machado RAF, and Marangoni C, *New distributed-action control strategy with simultaneous heating and cooling in trays of a pilot-scale diabatic distillation column*. Chemical Engineering Research and Design 159: 424-438 (2020). 10.1016/j.cherd.2020.05.001
- [14]. Philippopoulos K, Kalamaras N, Tzanis CG, Deligiorgi D, and Koutsogiannis I, *Multifractal Detrended Fluctuation Analysis of Temperature Reanalysis Data over Greece*. Atmosphere 10: 1-15 (2019). 10.3390/atmos10060336
- [15]. Cheng Y, Chen Z, Sun M, and Sun Q, *Cascade active disturbance rejection control of a high-purity distillation column with measurement noise*. Industrial & Engineering Chemistry Research 57: 4623-4631 (2018). 10.1021/acs.iecr.8b00231
- [16]. Peng CK, Buldyrev SV, Havlin S, Simons M, Stanley HE and Goldberger AL. *Mosaic organization of DNA nucleotides*. Phys. Rev. 49: 1685-1689 (1994). doi.org/10.1103/PhysRevE.49.1685
- [17]. Mandelbrot BB and Wallis JR, *Some long-run properties of geophysical records*. Water resources research 5: 321-340 (1969). 10.1029/WR005i002p00321
- [18]. Urrea R, Castellanos-Sahagun E, Alvarez J, and Alvarez-Ramirez J, *Distillate cascade composition control using a two-temperature measurement secondary component*. Industrial & engineering chemistry research 45: 6828-6841 (2006). doi.org/10.1021/ie060421a
- [19]. Luyben WL, *Evaluation of criteria for selecting temperature control trays in distillation columns*. Journal of Process Control 16: 115-134 (2006). 10.1016/j.jprocont.2005.05.004





## Control óptimo de una columna de absorción de contactor de membrana para la captura de CO<sub>2</sub>

JORGE A. ROMERO-BUSTAMANTE<sup>1</sup>, MIGUEL ÁNGEL GUTIÉRREZ-LIMÓN<sup>1</sup>, ROEL HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ<sup>2</sup>, ELISEO HERNANDEZ-MARTINEZ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, MÉXICO.

<sup>2</sup>División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Ciudad de México, C.P. 09340, MÉXICO

<sup>3</sup>Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Xalapa, Veracruz, C.P. 91000, MÉXICO.

Autor de Correspondencia: Jorge A. Romero-Bustamante (jorgeromero71807@gmail.com).

**RESUMEN** En este trabajo se presenta la aplicación del esquema de control NMPC para la regulación de la concentración de un modelo de contactor de membrana para la absorción de CO<sub>2</sub>, mediante la manipulación de la entrada de gas. La implementación del controlador se realiza usando una función objetivo para la minimización del error de regulación acoplado al modelo discreto del contactor de membrana bidimensional. Los resultados numéricos indican que el controlador propuesto permite alcanzar la referencia de forma adecuada, además es robusto frente a cambios de referencia e incertidumbres externas, permitiendo una mayor remoción del CO<sub>2</sub> a la salida.

**PALABRAS CLAVE:** Control óptimo, absorción, contactor de membrana, captura de CO<sub>2</sub>.

### 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la industria a nivel mundial ha comenzado a adaptarse para reducir sus emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera, principalmente de CO<sub>2</sub> debido a que es el contaminante con mayor volumen en la atmósfera [1]. En este contexto, la tecnología de captura de carbono es una de las principales opciones para disminuir su presencia en el ambiente [2]. Entre los principales procesos de captura, el más aceptado a nivel industrial es la absorción reactiva con aminas, pero su principal desventaja es su alto requerimiento energético [3]. Para hacer frente a esta problemática, se ha propuesto la integración de un contactor de membrana al proceso de absorción gracias a sus múltiples ventajas, principalmente a que su configuración aumenta el área de contacto y disminuye el consumo de energía [4,5]. A pesar de sus beneficios, existe una controversia respecto a si

este proceso es o no económicamente viable debido al costo de las membranas y la eficiencia energética, lo cual limita su posible implementación.

Una de las estrategias que permiten resaltar las ventajas operativas de los procesos es mediante el desarrollo de estudios teóricos enfocados en el control y optimización. Específicamente, para las columnas de absorción en general existen diferentes trabajos enfocados en la operabilidad y controlabilidad del proceso de absorción [6], la disminución de las emisiones de CO<sub>2</sub>, el aprovechamiento del solvente utilizado [7], el análisis energético [8], etc. Por ejemplo, Salvinder et al. [9], proponen el modelado, simulación y control de un proceso de absorción mediante Aspen Plus, utilizando como solvente líquidos iónicos, encontrando que es posible favorecer la remoción del contaminante. Así mismo, Sharifzadeh y Shah [10] desarrollaron un estudio para la implementación de un esquema de control PID en una columna de absorción empacada, demostrando que el esquema propuesto permite la regulación adecuada de la concentración de CO<sub>2</sub> a la salida de la fase gas. Por otra parte, Patron y Ricardez-Sandoval [11] implementaron un controlador NMPC para la captura de gases postcombustión en una columna de absorción empacada, sus resultados muestran que el control propuesto es robusto frente a perturbaciones, sin embargo, se resalta que se requieren estrategias novedosas para la aplicación simple de este tipo de controladores, así como menor tiempo de cómputo.

Si bien, ya se han aplicado esquemas de control clásico y robusto en las columnas de absorción convencionales, en la literatura aún no se ha abordado su implementación en modelos de contactor de membrana para la absorción de gases de efecto invernadero, lo cual hace evidente un campo de oportunidad para la mejora del proceso. Aunado a esto, las estrategias de control NMPC han sido poco extendidas a modelos dinámicos que consideran variaciones en dos coordenadas espaciales debido a la cantidad de ecuaciones





discretas que deben ser definidas para la formulación del problema de optimización dinámico.

En ese sentido, en este trabajo se propone el estudio del proceso de absorción de contactor de membrana desde un enfoque de control óptimo. El modelo dinámico considerado para este trabajo presenta variación de la concentración en las coordenadas radial y axial, mismo que es validado mediante el software COMSOL. La aplicación del esquema de control propuesto considera la manipulación de la entrada de disolvente para maximizar la cantidad de CO<sub>2</sub> absorbido. Los resultados muestran que la estrategia planteada permite controlar de manera adecuada el proceso al mismo tiempo que se alcanzan altas tasas de captura.

## 2. MODELO MATEMÁTICO DE LA COLUMNA DE ABSORCIÓN DE CONTACTOR DE MEMBRANA

Para la simulación dinámica del proceso de absorción de contactor de membrana se utilizó un modelo matemático en dos dimensiones en coordenadas cilíndricas para analizar el transporte de CO<sub>2</sub> a través de los segmentos del contactor; un tubo interior por donde pasa el gas, una membrana de fibra hueca y la coraza por donde pasa el líquido [12]. El modelo considera la transferencia de materia axial y radial, transporte convectivo en la membrana, transporte convectivo-difusivo en el tubo y convectivo-difusivo con reacción química del lado de la coraza, mismo que está representado en la Figura 1.

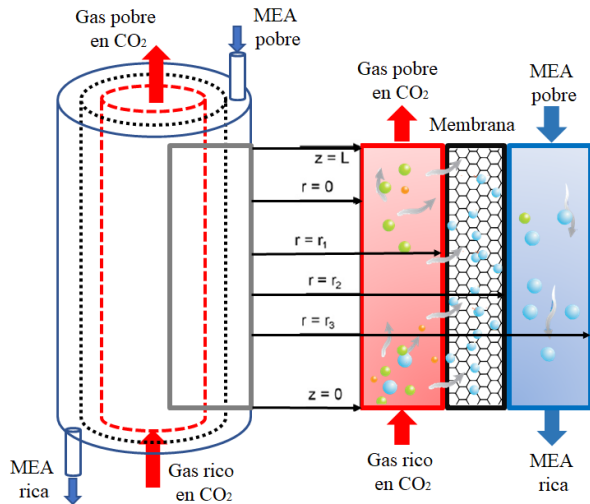


FIGURA 1. Diagrama esquemático del contactor de membrana.

Los balances de materia bidimensionales en estado dinámico se definen para cada sección del modelo. El gas rico en CO<sub>2</sub> se introduce en el lado del tubo ( $z=0$ ), mientras que el líquido pasa por el lado de la coraza. ( $z=L$ ).

### 2.1. Lado de la coraza

Las ecuaciones diferenciales para las diferentes especies involucradas (i) se obtienen utilizando la ecuación (1):

$$\frac{\partial C_{i,cor}}{\partial t} = D_i \left[ \frac{\partial^2 C_{i,cor}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{i,cor}}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_{i,cor}}{\partial z^2} \right] - V_{z,l} \frac{\partial C_{i,cor}}{\partial z} - R_i \quad (1)$$

donde  $C_{i,cor}$ ,  $D_i$ ,  $R_i$ ,  $V_{z,l}$ ,  $r$  y  $z$  son la concentración en la coraza, el coeficiente de difusión, la velocidad de reacción de la especie i, la velocidad del líquido, el radio del contactor y la distancia a lo largo del contactor, respectivamente. Las condiciones de frontera de esta sección están dadas en las ecuaciones (2) a (4):

$$\text{en } z = L, \quad C_{CO_2,cor} = 0, \quad C_{i,cor} = C_{in,i,cor} \quad (2)$$

$$\text{en } r = r_2, \quad C_{CO_2,cor} = m C_{CO_2,mem}, \quad \frac{\partial C_{i,cor}}{\partial r} = 0 \quad (3)$$

$$\text{en } r = r_3, \quad \frac{\partial C_{i,cor}}{\partial r} = 0 \quad (4)$$

donde  $m$  es la solubilidad del CO<sub>2</sub> en la interfase gas-líquido basada en la ley de Henry. Se asume el modelo de superficie libre de Happel [13] para definir el perfil de velocidad en la sección de la coraza, el cual está dado por la ecuación (5):

$$v_{z,cor} = 2 \langle v_{pl} \rangle \left[ 1 - \left( \frac{r_2}{r_3} \right)^2 \right] \left[ \frac{(r/r_3)^2 - (r_2/r_3)^2 + 2 \ln(r_2/r)}{3 + (r_2/r_3)^4 - 4(r_2/r_3)^2 + 4 \ln(r_2/r_3)} \right] \quad (5)$$

donde  $\langle v_{pl} \rangle$  es la velocidad de entrada promedio del solvente.

### 2.2. Lado de la membrana

El balance dinámico que describe el transporte difusivo de CO<sub>2</sub> dentro de la membrana está descrito por la ecuación (6):

$$\frac{\partial C_{CO_2,mem}}{\partial t} = D_{CO_2,mem} \left[ \frac{\partial^2 C_{CO_2,mem}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{CO_2,mem}}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_{CO_2,mem}}{\partial z^2} \right] \quad (6)$$

donde  $C_{CO_2,mem}$  y  $D_{CO_2,mem}$  son la concentración de CO<sub>2</sub> y el coeficiente de difusión de CO<sub>2</sub> en la membrana, respectivamente. Una consideración importante es que la membrana se encuentra seca y no tiene contacto directo con la parte líquida. Las condiciones de frontera de esta sección están dadas en las ecuaciones (7) y (8):

$$\text{en } r = r_1, \quad C_{CO_2,mem} = C_{CO_2,tubo} \quad (7)$$

$$\text{en } r = r_2, \quad C_{CO_2,mem} = C_{CO_2,cor} / m \quad (8)$$

### 2.3. Lado del tubo

Para esta sección, las ecuaciones del balance dinámico para describir el transporte convectivo-difusivo esta descrito por la ecuación (9):

$$\frac{\partial C_{i,tubo}}{\partial t} = D_i \left[ \frac{\partial^2 C_{i,tubo}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{i,tubo}}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_{i,tubo}}{\partial z^2} \right] - V_{zg} \frac{\partial C_{i,tubo}}{\partial z} \quad (9)$$

donde  $C_{i,tubo}$ ,  $D_i$  y  $V_{zg}$ , son la concentración en el tubo, el coeficiente de difusión de la especie  $i$  y la velocidad del gas, respectivamente. Las condiciones de frontera de esta sección están dadas en las ecuaciones (10) a (12):

$$\text{en } z = 0, \quad C_{CO_2,tubo} = C_{in_{CO_2,tubo}} \quad (10)$$

$$\text{en } r = 0, \quad \frac{\partial C_{i,tubo}}{\partial r} = 0 \quad (\text{simetría}) \quad (11)$$

$$\text{en } r = r_1, \quad C_{CO_2,tubo} = C_{CO_2,mem} \quad (12)$$

Para la distribución de velocidad en el tubo se supone flujo laminar newtoniano [14] como la ecuación (13):

$$v_{zg} = 2 \langle vpg \rangle \left[ 1 - \left( \frac{r}{r_1} \right)^2 \right] \quad (13)$$

donde  $\langle vpg \rangle$  el la velocidad de entrada promedio de la mezcla gaseosa rica en  $CO_2$ .

### 3. CONTROL NMPC

El NMPC es una estrategia de control avanzada que resuelve un problema de control en tiempos discretos. El objetivo de este controlador es encontrar una secuencia óptima de la variable de control ( $u$ ) dentro de un horizonte de control, minimizando una función de costo específica [15]. Basándose en la predicción de comportamiento futuro de un proceso no lineal ( $y_k$ ) en un horizonte de predicción, se define el problema de control en el momento actual ( $k$ ), sujeto a un modelo del proceso. Posteriormente, se vuelve a definir y resolver el problema de control óptimo en base a la retroalimentación de nuevas mediciones de las variables de estado y el valor óptimo de la variable de control (Figura 2).

La aplicación crítica del NMPC estándar está basada en la formulación adecuada del problema de control óptimo [16], el cual puede estar definido de forma generalizada de acuerdo con el conjunto de ecuaciones (14) como sigue:

$$\min_{u_k} OBJ = \phi_y \sum_{i=0}^N \|y_{k+i} - y_{ref}\|^2 + \phi_u \sum_{i=0}^N \|\Delta u_{k+i}\|^2 \quad (14a)$$

$$s.t. \quad x_{k+1} = f(x_k, u_k, p) \quad (14b)$$

$$h(x_k, u_k, p) \leq 0 \quad (14c)$$

$$x_{min} \leq x_k \leq x_{max} \quad (14d)$$

$$u_{min} \leq u_k \leq u_{max} \quad (14e)$$

donde  $y_{k+i}$  es el valor estimado de la variable controlada obtenida del modelo de proceso no lineal,  $y_{ref}$  es la referencia deseada,  $u_k$  denota la secuencia la variable de control,  $\Delta u_{k+i}$  es el cambio de la variable de control en el instante  $k+i$ . y  $\phi_y$ ,  $\phi_u$  son factores de ponderación entre los estados deseados y los movimientos de control.

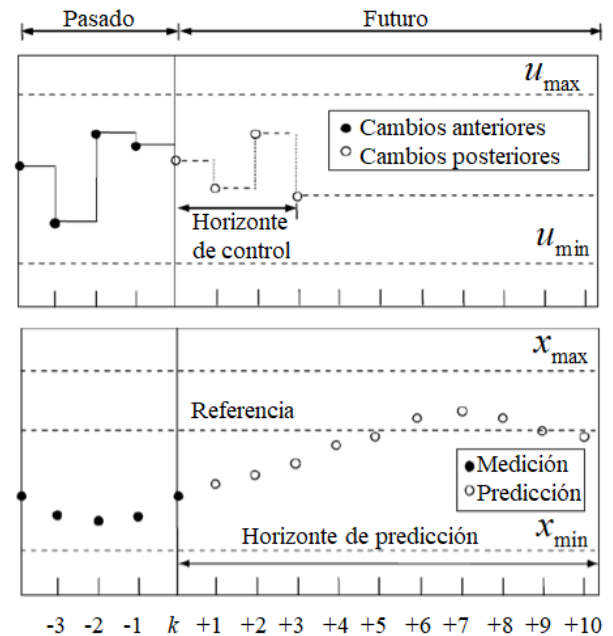


FIGURA 2. Representación del funcionamiento general del NMPC.

#### 3.1. Aplicación del NMPC al modelo de contactor

Para implementar el algoritmo del NMPC, el modelo se trabajó mediante un enfoque de discretización simultánea, lo cual se puede interpretar como un problema de programación no lineal en cada paso de tiempo definido. En ese sentido, se busca la solución discreta del modelo acoplado para cada intervalo de tiempo, lo que permite obtener una matriz solución de la variable de estado ( $C_{CO_2}$ ), de la cual se toman los valores en cada instante de muestreo, mismos que retroalimentan los cálculos en el tiempo posterior. La formulación del problema de control óptimo aplicado al modelo del contactor está definido de la siguiente forma:



$$\min OBJ = (1-w) \sum_{i=0}^N \|CI_{CO_2, tubo}^{k+i} - C_{CO_2, ref}\|^2 + w \sum_{i=0}^N \|\langle vpl \rangle_{k+i}\|^2 \quad (15a)$$

$$s.t. \quad C_{CO_2}^{k+i} = C \in M_{rxz}(\sim) \quad (15b)$$

$$0 \leq C_{CO_2}^k \leq 1 \quad (15c)$$

$$0.01 \leq \langle vpl \rangle_k \leq 3 \quad (15d)$$

donde  $CI_{CO_2}$  representa la integral de la concentración en la coordenada radial de la sección del tubo correspondiente al nodo  $z=L$  (salida de gas),  $w$  la ponderación de los estados y el movimiento de control y  $C$  la matriz solución de concentración del modelo discretizado y resuelto en cada instante de tiempo  $k$ .

Tanto el problema de control óptimo como la solución del modelo de contactor de membrana se programaron en Matlab. La discretización espacial de modelo se realizó mediante diferencias finitas programadas para cada sección del contactor, mientras que la discretización y solución temporal del modelo se realizó utilizando la función *ode23tb* basada en el método de Runge-Kutta. Lo anterior permite que el problema de control óptimo este sujeto a la matriz solución del modelo del contactor. Así mismo, para la solución del problema óptimo se utilizó la función *fmincon* con el método de punto interior, misma que es alimentada con los nuevos valores de la variable de estado extraídos de la matriz solución y la secuencia óptima de control en cada intervalo del horizonte de predicción.

## 4. RESULTADOS

Para la simulación de la columna de contactor de membrana se consideraron las dimensiones reportadas en [17]. Una consideración importante del modelo empleado en este trabajo es que únicamente se presenta la absorción física en el contactor de membrana, así mismo el modelo fue adimensionalizado para su comparación y validación según lo reportado en la literatura [17]. Las dimensiones del contactor de membrana y las propiedades físicas de la fase gaseosa y del disolvente utilizadas en este trabajo se presentan en la Tabla 1 a condiciones de 25 °C y 1 atm.

**TABLA 1. Dimensiones del contactor y parámetros del modelo**

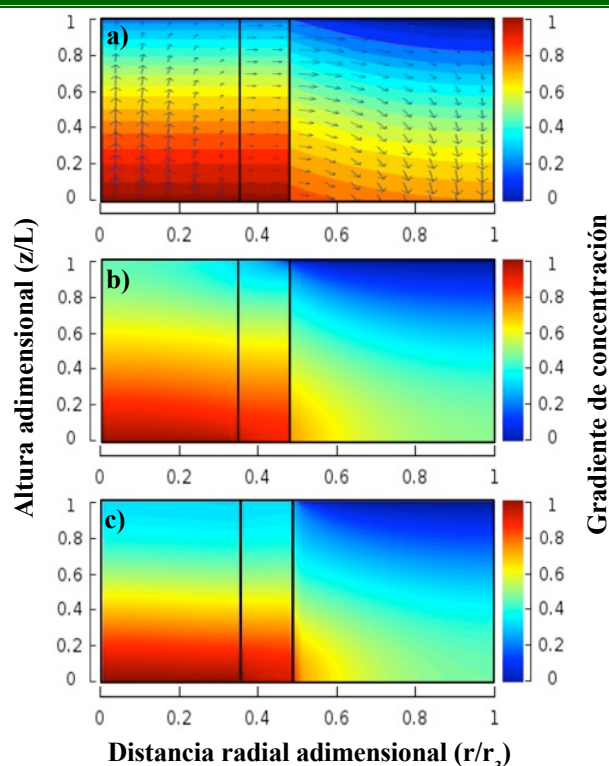
Símbolo	Descripción	Valor
$r_1$	Radio del tubo	0.11 mm
$r_2$	Radio de la membrana	0.15 mm
$r_3$	Radio de la coraza	0.315 mm
$L$	Longitud axial en el contactor	20 cm
$m$	Solubilidad física	0.831

$C_{inCO_2}$	Concentración inicial de CO <sub>2</sub> en la entrada del tubo	4 mol/m <sup>3</sup>
$D_{CO_2,g}$	Coefficiente de difusión de CO <sub>2</sub> en la fase gas	1.85e-5 m <sup>2</sup> /s
$D_{CO_2,l}$	Coefficiente de difusión de CO <sub>2</sub> en la fase líquida	1.92e-9 m <sup>2</sup> /s
$\langle vpg \rangle$	Velocidad promedio en la fase gaseosa	0.2 m/s
$\langle vpl \rangle$	Velocidad promedio en la fase líquida	0.05 m/s

Primero se realizó la simulación del modelo adimensional en el software COMSOL con la finalidad de comparar los perfiles de concentración de las tres secciones del contactor con la literatura. Así mismo, se comparó la simulación realizada en Matlab para poder validar el modelado. En la Figura 3 se muestra la comparación de los perfiles de concentración donde se puede observar de forma evidente que el perfil obtenido en COMSOL es muy similar al reportado en la literatura. Por otro lado, el modelado del contactor realizado en Matlab también muestra una buena aproximación comparado con el perfil obtenido mediante COMSOL por lo que se puede asegurar que la simulación del contactor mediante Matlab representa correctamente el transporte de CO<sub>2</sub> que existe desde la parte del tubo hasta su presencia en la coraza. Se observa también que el salto existente entre la fase gas y la fase líquida es representada de forma adecuada por el modelo.

Una vez validado el modelo se procedió a la implementación del control NMPC en el contactor de membrana utilizando un valor de  $w=0.001$  para la ponderación de las contribuciones en la función objetivo. Como variable a controlar se definió la concentración de CO<sub>2</sub> a la salida del tubo y como variable de control se seleccionó la velocidad promedio de la fase líquida en la coraza ( $\langle vpl \rangle = 0.3$ ). Para demostrar la robustez del controlador se colocaron diferentes cambios de referencia y perturbaciones externas del sistema. En la Figura 4 se observa el desempeño del controlador frente a 4 cambios de referencia  $y_{ref} = [0.45 \ 0.5 \ 0.55 \ 0.5]$  definidos para los tiempos  $\tau = [30 \ 60 \ 90 \ 120]$  respectivamente.





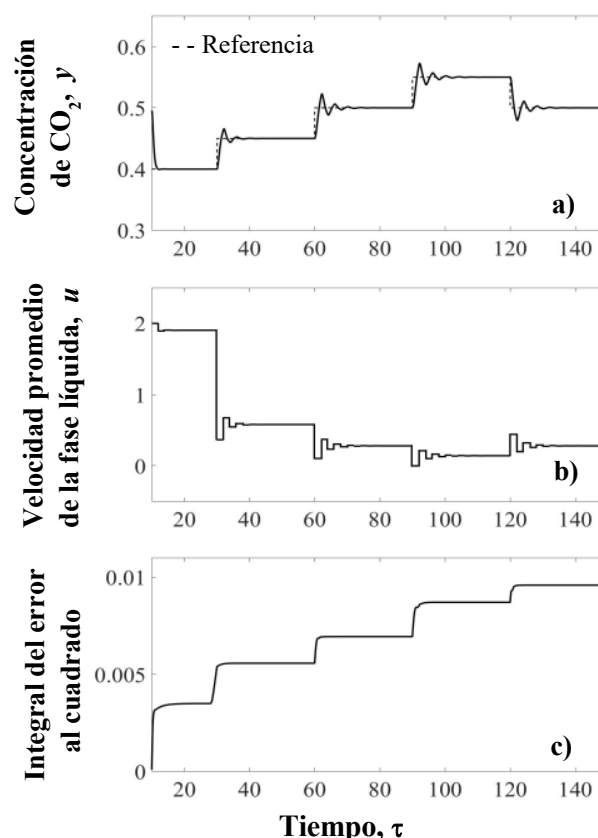
**FIGURA 3.** Validación del modelo matemático de contactor de membrana, a) Simulación de la literatura [17], b) Simulación realizada en COMSOL y c) Simulación realizada en Matlab.

En la Figura 4a se muestra que el control propuesto muestra una buena respuesta para alcanzar las diferentes referencias, donde se puede observar que la respuesta del controlador se encuentra amortiguada. En la Figura 4b se presenta la secuencia de control obtenida del controlador NMPC, es importante mencionar que la variable de control se encuentra limitada entre 0 y 1 debido a la física de los parámetros adimensionales. Se observa que el controlador presenta una respuesta suave para alcanzar las diferentes referencias, además que se mantiene dentro de los límites específicos sin alcanzar el máximo valor permitido, evitando así una apertura abrupta de la válvula de control. La Figura 4c muestra que el controlador es capaz de alcanzar la referencia en pocas unidades de tiempo, lo que se traduce en que el perfil de concentración permanece el mayor tiempo posible en la referencia solicitada.

Al analizar el efecto del horizonte de control y de predicción frente a los cambios de referencia se encuentra que a medida que el horizonte de control aumenta el rendimiento del lazo cerrado mejora, siempre que el horizonte de predicción sea lo suficientemente grande correspondiendo a lo reportado en [18]. Sin embargo, el tiempo y la complejidad computacional de la simulación aumentan exponencialmente con la longitud del horizonte de control. También es importante mencionar que es preferible que la entrada de control se realice cuando el

sistema ya está estacionado, lo anterior debido a que se reduce en forma significativa el tiempo de cómputo en la solución del problema de optimización.

Así mismo, se probó la robustez del esquema de control propuesto frente a perturbaciones externas de la concentración de  $\text{CO}_2$  entrada y la velocidad promedio de la fase gas que entra por la parte del tubo. En ese sentido, se incorporó la siguiente secuencia de cuatro perturbaciones en la alimentación: +50% de velocidad promedio del gas, -10% de la concentración de alimentación, +50% de velocidad promedio del gas y -10% de la concentración de alimentación a los tiempos  $\tau = [30 \ 60 \ 90 \ 120]$  respectivamente.



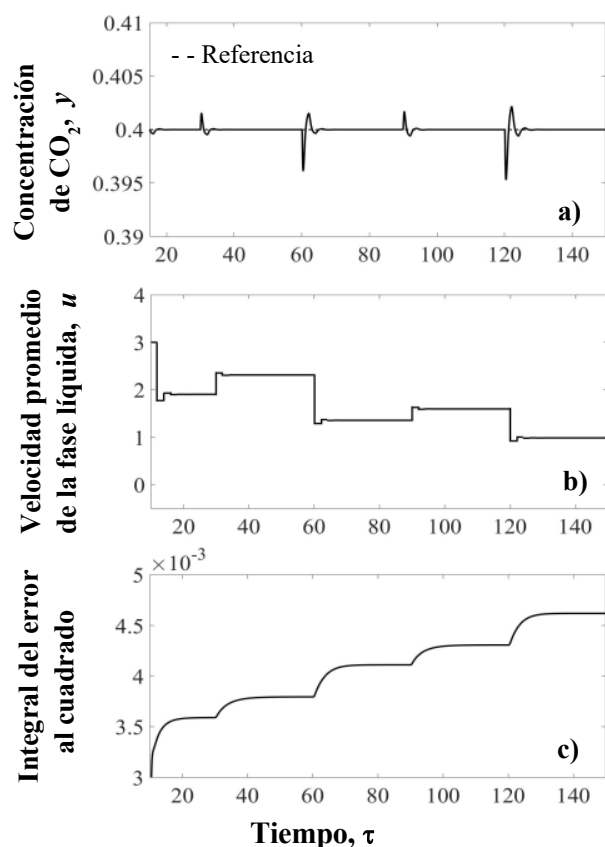
**FIGURA 4.** Desempeño del controlador frente a cambios de referencia, a) Regulación de concentración, b) Entrada de control, c) Índice de desempeño del controlador.

En la Figura 5 se muestra el rendimiento del esquema de control presente para una  $C_{ref, \text{CO}_2} = 0.4$  que representa una mejora en la absorción del  $\text{CO}_2$  del 20%. En la Figura 5a se observa que el esquema de control permite regular la concentración a la salida de la fase gas del contactor de membrana y tiene una buena respuesta para el rechazo de las perturbaciones consideradas. En la Figura 5b se muestra la



secuencia de la variable de control por cada unidad de tiempo, donde se observa que los cambios en la variable de control se dan de forma suave sin alcanzar los límites definidos. Así mismo, se observa en la Figura 5c que, a pesar de las perturbaciones, el error de regulación permanece en el mismo orden de magnitud, acumulando un mínimo error a lo largo del tiempo.

Para este caso, el horizonte de control puede reducirse hasta un 10% y se mantiene un buen rendimiento del esquema de control, aunque los cambios de la variable de control son menos suaves. Así mismo, el horizonte de predicción puede reducirse un poco, lo anterior debido a que hay mayor exigencia del controlador frente a los cambios de referencia que con las perturbaciones propuestas, esto puede apreciarse al observar el error acumulado para cada caso.



**FIGURA 5.** Desempeño del controlador frente a perturbaciones externas, a) Regulación de concentración, b) Entrada de control, c) Índice de desempeño del controlador.

## 5. CONCLUSIONES

En este trabajo, se presentó la implementación de un esquema de control NMPC para la regulación de la concentración a la

salida de una columna de absorción de contactor de membrana. El enfoque del esquema de control propuesto basado en el uso de herramientas de programación hace posible la aplicación del NMPC al modelo de contactor de membrana para la absorción de  $\text{CO}_2$  sin la necesidad de discretizar de forma analítica el modelo dinámico de dos dimensiones. La aplicación del esquema de control permite regular de forma adecuada los cambios de referencia y las perturbaciones externas, sin ser muy exigente en la secuencia de control, lo cual se traduce de forma física en un adecuado manejo del actuador y una reducción en el consumo energético.

## REFERENCIAS

- [1]. Salvinder KMS, Zabiri H, Taqvi SA, Ramasamy M, Isa F, Rozali NEM and Shariff, AM, *An overview on control strategies for  $\text{CO}_2$  capture using absorption/stripping system*. Chemical Engineering Research and Design, 147, 319-337 (2019). 10.1016/j.cherd.2019.04.034.
- [2]. Koytsoumpa EI, Bergins C, and Kakaras E, *The  $\text{CO}_2$  economy: Review of  $\text{CO}_2$  capture and reuse technologies*. The Journal of Supercritical Fluids, 132, 3-16 (2018). 10.1016/j.supflu.2017.07.029.
- [3]. Zhang R, Zhang X, Yang Q, Yu H, Liang Z and Luo X, *Analysis of the reduction of energy cost by using MEA-MDEA-PZ solvent for post-combustion carbon dioxide capture (PCC)*. Applied Energy, 205, 1002-1011 (2017). 10.1016/j.apenergy.2017.08.130.
- [4]. Li, L., et al. *Materials and Processes for  $\text{CO}_2$  Capture, Conversion, and Sequestration*. John Wiley & Sons, 1 Edition (2018). ISBN: 978-1-119-23103-5.
- [5]. Xu J, Wang Z, Qiao Z, Wu H, Dong S, Zhao S and Wang, J, *Post-combustion  $\text{CO}_2$  capture with membrane process: Practical membrane performance and appropriate pressure*. Journal of Membrane Science, 581, 195-213 (2019). 10.1016/j.memsci.2019.03.052.
- [6]. Sahraei, MH and Ricardez-Sandoval LA, *Controllability and optimal scheduling of a  $\text{CO}_2$  capture plant using model predictive control*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 30, 58-71 (2014). 10.1016/j.ijggc.2014.08.017.
- [7]. Mechleri E, Lawal A, Ramos A, Davison J, and Mac Dowell N, *Process control strategies for flexible operation of post-combustion  $\text{CO}_2$  capture plants*. International Journal of Greenhouse Gas





- Control, 57, 14-25 (2017). 10.1016/j.ijggc.2016.12.017.
- [8]. Leonzio G, *Carbon Capture Utilization and Storage Supply Chain: Analysis, Modeling and Optimization*. In Sustainable Agriculture Reviews, 37, 37-72 (2019) 10.1007/978-3-030-29298-0\_3.
- [9]. Salvinder KMS, Zabiri H, Isa F, Taqvi SA, Roslan MAH and Shariff AM, *Dynamic modelling, simulation and basic control of CO<sub>2</sub> absorption based on high pressure pilot plant for natural gas treatment*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 70, 164-177 (2018). 10.1016/j.ijggc.2017.12.014.
- [10]. Sharifzadeh M and Shah N, *MEA-based CO<sub>2</sub> capture integrated with natural gas combined cycle or pulverized coal power plants: Operability and controllability through integrated design and control*. Journal of cleaner production, 207, 271-283 (2019). 10.1016/j.jclepro.2018.09.115.
- [11]. Patron GD and Ricardez-Sandoval L, *A robust nonlinear model predictive controller for a post-combustion CO<sub>2</sub> capture absorber unit*. Fuel, 265, 116932 (2020). 10.1016/j.fuel.2019.116932.
- [12]. Sohaib Q, Muhammad A, Younas M, Rezakazemi, M., Druon-Bocquet S, and Sanchez-Marcano J, *Rigorous non-isothermal modeling approach for mass and energy transport during CO<sub>2</sub> absorption into aqueous solution of amino acid ionic liquids in hollow fiber membrane contactors*. Separation and Purification Technology, 254, 117644 (2021). 10.1016/j.seppur.2020.117644.
- [13]. Happel J, *Viscous flow relative to arrays of cylinders*. AIChE Journal, 5(2), 174-177 (1959). 10.1002/aic.690050211.
- [14]. Bird RB, Stewart WE, and Lightfoot EN, *Transport Phenomena*, JohnWiley & Sons, 1 Edition (1960). ISBN: 9780470115398.
- [15]. Darby ML and Nikolaou M, MPC: Current practice and challenges. Control Engineering Practice, 20(4), 328-342 (2012). 10.1016/j.conengprac.2011.12.004.
- [16]. Lee JH and Lee JM, *Progress and challenges in control of chemical processes*. Annual review of chemical and biomolecular engineering, 5, 383-404 (2014). 10.1146/annurev-chembioeng-060713035908.
- [17]. Al-Marzouqi MH, El-Naas MH, Marzouk SA, Al-Zarooni MA, Abdullatif N, and Faiz R, *Modeling of CO<sub>2</sub> absorption in membrane contactors*. Separation and Purification Technology 59(3), 286-293 (2008). 10.1016/j.seppur.2007.06.020.
- [18]. Zhao S, Maxim A, Liu S, De Keyser R and Ionescu C, *Effect of control horizon in model predictive control for steam/water loop in large-scale ships*. Processes, 6(12), 265 (2018). 10.3390/pr6120265.





## Energetic analysis and comparison of a PEM electrolyzer and an alkaline electrolyzer

RODOLFO BAILÓN<sup>1</sup>, JEOVANY RODRIGUEZ<sup>1</sup>, AND  
ARTURO WOOCAY<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tecnológico Nacional de México Campus Ciudad Juárez (ITCJ), Av. Tecnológico No. 1340 Frac. El Crucero, Ciudad Juárez, PC. 32500, México.

Contact Author: Rodolfo Bailón (e-mail: roddav96@gmail.com).

"This research paper was financed by, <Tecnológico Nacional de México Campus Ciudad Juárez>."

**ABSTRACT** While the fossil fuel era permitted the obtention of large amounts of energy from a powerful source, electrical energy generation by fossil fuels has also proven to be a main source of air pollution; affecting both the environment and human health. Surprisingly, statistical reviews on world energy show that pollution due to fossil fuels consumption has been growing over the last years.

This red flag drew the attention of the science and engineering sector; urging to seek pollution-free alternatives of electrical energy generation. Renewable energy sources have been strong candidates for supplying energy to the world; gradually increasing their participation on world energy generation. Still, they show an improvement opportunity: the storage of the converted electrical energy from the environment. Manufacturing current ways of energy storage such as Li-batteries is known to leave a massive carbon footprint.

Since H<sub>2</sub> (hydrogen gas) can be used to generate electricity (using a fuel cell), H<sub>2</sub> production by electrolysis (green H<sub>2</sub>) is a fetching energy storage mechanism. When an electrolyzer is electrically supplied by a renewable energy source (i.e. Solar Energy) part of the electricity generated by the panel is used to dissociate water into O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> (electrolysis). Hence, storing energy as H<sub>2</sub>.

This paper explores H<sub>2</sub> production by electrolysis using 2 electrolyzer types: PEM and alkaline. A comparison of the separate operation of both electrolyzers is offered under 2 separate conditions: electrically supplied by a Photovoltaic Panel and electrically supplied by a DC source. The amount of H<sub>2</sub> produced (energy stored as H<sub>2</sub>), mass and volumetric flows of H<sub>2</sub> (flow of energy in the form of H<sub>2</sub>) and the energy conversion efficiencies based on the heating values of H<sub>2</sub> (percentage of available energy in the form of H<sub>2</sub> given the input energy) for both electrolyzers are compared under the mentioned separate conditions.

**Keywords:** Hydrogen Energy, Electrolysis, Solar Energy, Renewable Energy, Energy Efficiency.

### 1. INTRODUCTION

Even though Earth's transformation over millennia is evident, modern society may not be completely conscious of how much mankind has been able to use the environment to seize important survival tasks and commodities. These have been accomplished mainly because of how humanity has been able to access and manipulate different forms of energy into something vital: work.

Mankind's relationship with energy is as intrinsic as breathing. Humans' first and major source of energy is the sun. The nuclear reactions in the sun's core release an enormous amount of energy. A small portion of such energy travels to the Earth as sunlight. Plants capture this light and, after photosynthesis, store energy. Later, these plants are ingested by animals and humans, giving us (and also animals that we eat) the energy to function and perform work. As time moved on, early humans carried out what is considered the greatest discovery ever: fire manipulation. With it, our ancestors were able to harness solar energy stored in materials such as wood which led to the first controlled sources of heat and light. Then, humanity settled down with the implementation of agriculture; which ultimately signifies the storage of energy in the form of crops and livestock. Eventually, mankind understood that work could not only be performed by our muscles; leading to the usage of animals' energy to perform certain tasks and the development of certain technology to maximize our work output.

During the Industrial Revolution, James Watt managed to create the *Steam Engine*, a coal-fed machine that could do





work that was previously done by humans or animals. This breakthrough in technology became the first step that mankind took towards the fossil fuel era [1]. By and by, the power of fossil fuels was discovered and, subsequently, they became the backbone of the world's energetic panorama; giving mankind the possibility to tap enough energy to power the entire modern society. Statistics released by the British Petroleum company have revealed that, in 2019, about 84% of the global energetic consumption (583.9 exajoules) was supplied by fossil fuels [2].

It is true, fossil fuels allowed mankind to shape modern society into what we all know and enjoy. Nonetheless, the continued exploitation of such resources and our dependency on them will lead to severe outcomes for both mankind and the environment.

## 1.1. Fossil Fuels' Liabilities.

Over the years, fossil fuels have been known to pose numerous threats for both the environment and human beings.

To understand the negative impact of fossil fuels on the environment, the concept of *the greenhouse effect* must be introduced. The greenhouse effect is a process that happens when certain gasses in Earth's atmosphere trap the sun's heat. The main greenhouse gasses are: Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>), Nitrous Oxide (N<sub>2</sub>O), Methane (CH<sub>4</sub>) and Fluorinated gases [3]. Even though these gasses may be produced naturally, they can be also generated by human activity: the burning, extraction and transportation of fossil fuels. The greater the presence of these gasses in Earth's atmosphere, the greater the heat that will be trapped inside our planet. This phenomenon results in the increment of the planet's temperature which unbalances the ecosystem. Unfortunately, the emissions of CO<sub>2</sub> (the primary contributor of the greenhouse effect) increase year by year. On 2018, the total emissions of this gas totaled 34,007.89 million tons. As exorbitant as this number may sound, it is astonishing to learn that these emissions increased by 161.11 million tons by 2019 [2]. Such increment on a greenhouse gas can be reflected on the reported augment on the planet's temperature by 2 °F over the 20<sup>th</sup> century [4] and, last but not least, on having 2020 as the second hottest year ever; topped only by 2016 [5]. Unluckily, the effects of this global warming are now occurring: loss of sea ice, accelerated sea level rise and longer and more intense heat waves. These small changes in temperature correspond to enormous changes in the environment [3].

Despite the fact that life is affected by this climate change on the biosphere, there are numerous examples on how the fossil fuel industry disturbs directly many organisms. Fossil fuel extraction impacts heavily on fauna with noise disturbance, pollution, destruction and fragmentation of the environment where several organisms live [6]. Without mentioning that the storage of such fossil fuels poses a threat

to the entire biosphere. Such menaces can be exemplified by oil spillages on the sea and natural gas leaks to the atmosphere.

Also, mankind has also been affected by the consumption of such fuels. Some chemicals that are generated by the combustion of fossil fuels are harmful to human health. Chemicals from the group of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) are mutagenic and carcinogenic, causing damage to the reproductive and cardiovascular system when exposed to large concentrations [7]. Even the extraction of coal in mines is considered as one of the most dangerous jobs. In fact, the life expectancy of coal miners that started working at 15 years old was found to be 49.23. In contrast to a metal mine, the life expectancy of metal miners was 56.55 [8]. Meaning that there is something more harmful in coal mines than in metal mines.

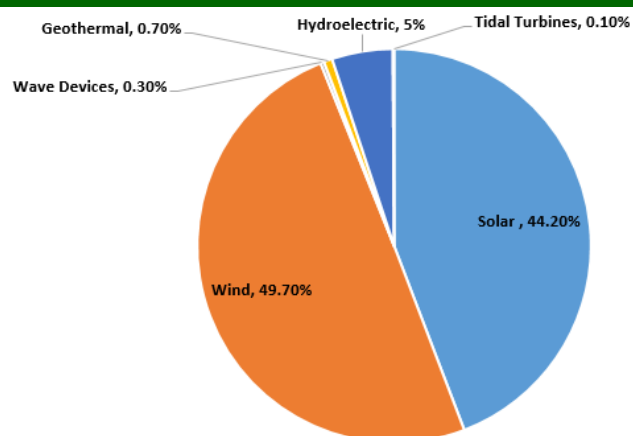
Despite the evident harm that this energy source represents to any living form and the environment, mankind is highly dependent on it to power modern society. Fossil fuels are responsible of about 59% of the global electrical generation (Natural Gas: 23%, Coal: 36%) [2]. The usage of oil is mainly destined to the production of transportation fuels, whose usage and generation is highly pollutant as well.

Surprisingly, fossil fuels are still projected to be used in the future. Oil, Natural Gas and Coal demand are thought to increase more than 30%, 53% and 50% respectively by 2035 [2]. Given all the negative impact that fossil fuels cause on our lives and the environment, energy alternatives must be explored.

## 1.2. Different Energy Sources.

The global energy scenario has raised awareness to seek for alternatives of energy harnessing. The goal is to minimize (or eradicate) the emissions without compromising our current lifestyle. Tapping into energy from various available sources on the environment has proven to be a clean alternative to fossil fuels. Some well-known clean-renewable energy sources: solar, wind, tidal and hydraulic energy. Each of these energy sources have been slowly gaining relevance on the global energy grid [2]. In fact, some organizations have given themselves to the task of delving into a transition from fossil fuels to a 100% clean renewable world. One of these organizations is The Solutions Project. This organization shows a plan for every country on how to distribute the energy generation using only clean-renewable energy sources. According to their vision of a 100% renewable Earth, this transition can be achieved mainly by the combination of Solar and Wind Energy as seen on figure 1.





**FIGURE 1.** Vision of a 100% renewable energy powered earth [9]

However, renewable energy sources show an inconvenient: availability. The energy obtained from these sources varies according to climatological factors that are not constant over time. Therefore, the energy output of these sources is dependent on optimal weather conditions which are not always found.

This issue has captured the interest of the scientific community. The objective is to find efficient and clean ways of storing a portion of the energy generated by a renewable energy source. Throughout time, several energy storage methods have been developed. Nevertheless, one mean of energy storage has gained relevance recently: storing energy in the form of hydrogen.

### 1.3 Hydrogen Energy.

First and foremost, a distinction must be done between two terms: energy source and energy carrier. An energy carrier can be defined as the forms of energy that are transported and/or used. These forms are essentially fuels which, ultimately are a form of potential energy that can be carried and later used. On the other hand, an energy source is the original resource from which energy is extracted. An example of an energy source can be the sun or the wind.

Hydrogen can be used as an energy carrier, a fuel to generate electricity. There are 2 properties that can quantify how much energy a given fuel can deliver per unit of mass if it was combusted: higher heating value (HHV) and lower heating value (LHV). The main difference between these 2 properties is that one will be greater than the other. If during the oxidation of a fuel a portion of the released heat is used to vaporize the produced water, then the heating value will be greater (higher heating value), if water remains liquid, then the heating value will be lower (lower heating value) [10]. Hydrogen displays competent heating values compared to those of other conventional fossil derived fuels. However, what is most fetching about using hydrogen as a fuel is that

the products of its electrical generation process are only heat and water.

### 1.4 Hydrogen Generation Methods.

Given the fact that Hydrogen is an energy carrier, it is not found naturally on the environment. This means that it has to be generated by human activity. The methods of hydrogen production are classified by colors:

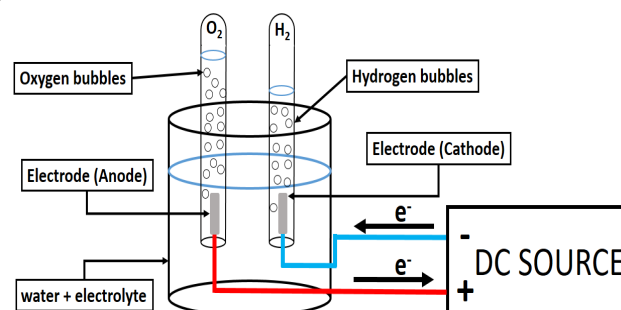
- Grey hydrogen is created by steam reforming coal and natural gas [11].
- Turquoise hydrogen is obtained when natural gas is broken down with the help of methane pyrolysis into hydrogen and solid carbon [11].
- Blue hydrogen is generated with steam reformation of natural gas [11].
- Green hydrogen is generated by electrolysis of water when supplied by a renewable energy source such as solar or wind energy [11].

The processes of generating grey, turquoise and blue hydrogen release CO<sub>2</sub>. Oppositely, the green hydrogen production does not involve an emission of this GE gas.

### 1.5 Green Hydrogen and Electrolysis.

Hydrogen is the most abundant element in the observable universe. However, there is virtually no pure hydrogen on Earth because it is so reactive. This means that it can only be encountered as part of a molecule. Nonetheless, electricity can be used to dissociate water into its 2 constituents (hydrogen and oxygen) in a process known as electrolysis. The usage of a direct electric current forces a non-spontaneous REDOX reaction. A reduction-oxidation reaction is one in which one element is reduced (gains electrons) and another is oxidized (loses electrons) [12]. The dissociation of water occurs when electrons are taken from the oxygen and deposited to the hydrogen atoms. This transfer of electrons is driven by an external direct current source.

The process of electrolysis is carried out by using a device called electrolyzer. This device requires 3 main things: water, an electrolyte and a source of direct current. The fundamentals of electrolysis can be explained using the figure below.







**FIGURE 2.** Schematic figure of electrolysis' operation

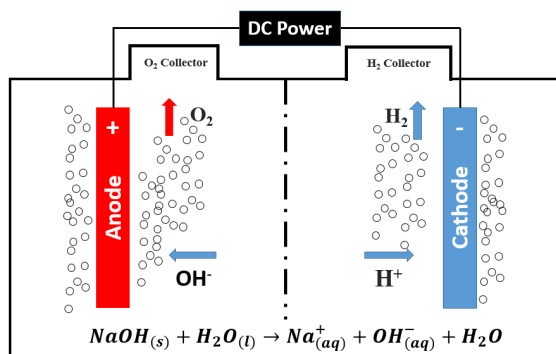
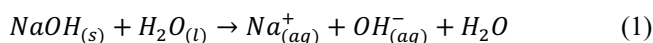
When the DC Source is activated, it drags electrons from the anode, transferring them to the cathode. This electronic transfer causes the water to dissociate into  $O_2$  and  $H_2$  gas which are stored in separate containers. In water electrolysis, oxygen is concentrated on the anode where it is being oxidized (loses electrons). Hydrogen gas, on the other hand, is accumulated on the cathode where it is being reduced (gains electrons).

This process will not happen with plain water; an electrolyte must be added. An electrolyte is a substance that, when added to water, dissolves in ions. The presence of ions on this solution is what closes the electric circuit. Water is conductive when electrolytes ionize it. The transfer of electrical charge through the electrolyte results from the migration of ions, not from the passage of electrons.

Two well-known types of electrolyzers are the PEM Electrolyzer and the Alkaline Electrolyzer [3]. Even though both of these devices dissociate water and deliver hydrogen, their methods of doing so differ in some ways.

## 1.6 Alkaline Electrolyzer.

Alkaline Electrolyzers (AE) rely on the addition of an alkaline (basic substance with a high pH) electrolyte to distilled water. Examples of these additives are: Potassium Hydroxide (KOH), Sulfuric Acid ( $H_2SO_4$ ) or Sodium Hydroxide (NaOH) [3]. This aqueous solution is conductive enough to ensure the flow of charge from anode to cathode. The conduction of this solution relies on the fact that if we dissolve the external solution (e.g. NaOH) in water it will dissociate into  $Na^+$  (cation) and  $OH^-$  (anion). This last ion is responsible of transferring the electric charge and closing the circuit. The mixture of the electrolyte and water can be illustrated as follows:



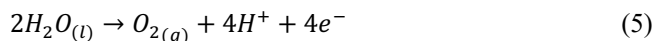
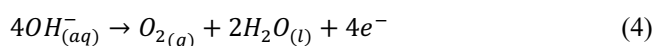
**FIGURE 3.** Schematic figure of alkaline electrolysis' operation with separated  $H_2$  and  $O_2$  containers.

Figure 3 can be used to explain the alkaline electrolysis' mechanism. There are 3 factors on the solution:  $H_2O$ ,  $Na^+$  and  $OH^-$ . When the DC source is activated, the flow of electric current will drag electrons from the anode into the cathode. This will polarize both electrodes: the anode will lose electrons (positively charged) and the cathode will gain electrons (negatively charged). Due to the polarity of the compounds in the solution, different chemical reactions will take place on each electrode. These reactions are known as half reactions:

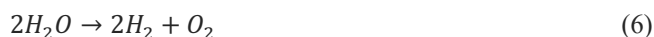
- Reduction at cathode:



- Oxidation at anode:



Each chemical reaction illustrated above is non-spontaneous. This means that they won't happen unless a certain amount of external energy is supplied to the system [12]. On the other hand, a spontaneous reaction will happen and even release free energy as part of the process. The fact that the electrolysis reactions will not happen spontaneously, gives a hint on which of them are more prone to happen. The standard electrode potential quantifies the amount of energy that a chemical reaction either needs to be triggered or, oppositely, will release during its process. For instance, both reactions at the cathode need a certain amount of external energy to happen [12]. If the analyzed reaction is a reduction one, the standard reduction potential quantifies the amount of energy involved on such reaction. Equation 2 has a standard reduction potential of -2.71 Volts and equation (3) has -0.83 Volts. The (-) sign is an indicator that voltage must be applied for the reaction to happen. Given these values, equation 3 needs less energy to happen. Ergo, that is the cathode reaction. On the anode things are simpler. If the electrolyte is very basic (pH higher than 7), then the  $OH^-$  ion reaction will happen at the anode. These half reactions can be combined to find the water electrolysis reaction.

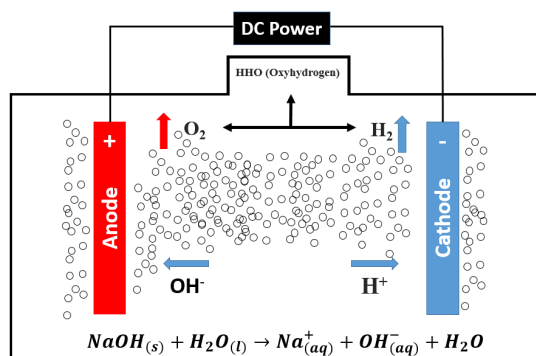


As seen on equation (6), there will be a hydrogen to oxygen ratio of 2:1. The amount of energy required for this reaction to happen can be calculated by adding the standard reduction and oxidation potential of both the reduction ( $E^\circ_{red} = -0.83$ ) and oxidation equation ( $E^\circ_{ox} = -0.40$ ). The energy needed to dissociate water between 2 electrodes of an





alkaline electrolyzer is 1.23 Volts. Commercial alkaline electrolyzers often have a stack of plates between more than 1 pair of electrodes. This is done to maximize the amount of water that can be electrolyzed. Nevertheless, a bit of a setback is found on these commercial electrolyzers: there is no physical separate collection of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> gas (figure 3). The output of most of them is a mixture of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> gas called oxyhydrogen (HHO). While this mixture can't be used to generate electrical energy, it has been used as an additive to Internal Combustion Engines to enhance combustion; improving fuel economy.

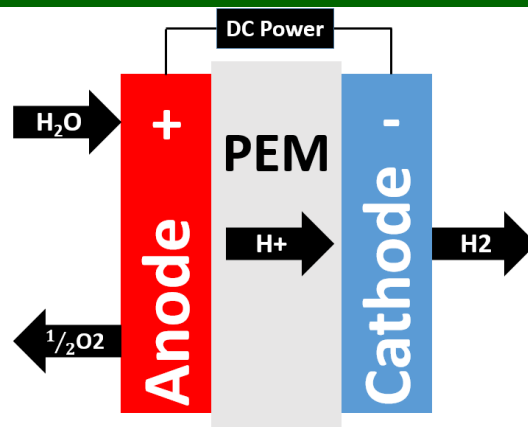


**FIGURE 3.** Schematic figure of alkaline electrolysis' operation without separated H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> containers, resulting in HHO gas.

## 1.7 PEM Electrolyzer.

A Polymer Electrolyte Membrane (PEM) electrolyzer uses a thin, solid ion-conducting membrane as a membrane. This membrane, made out of Perfluorosulfonic Acid Polymer (PFSA) or Perfluorocarboxylic Acid Polymer (PFCA), serves as the ionizing agent to permit the flow of electric charge in water [3]. This thin membrane is also known under the name of Proton Exchange Membrane; meaning that it only allows the permeation of positively charged ions [3].

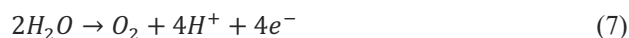
The process of electrolysis begins at the Iridium coated Anode. Water is injected through this side of the electrolyzer. When the DC source is activated, electrons are drag from the anode. This action breaks down the water molecule into O<sub>2</sub> gas and H<sup>+</sup> ions. Hydrogen cations will then permeate through the Proton Exchange Membrane into the cathode side. The Platinum-coated cathode will receive the electrons from the anode. On this side of the electrolyzer, the permeated H<sup>+</sup> will bond with other H<sup>+</sup> using the transferred electrons; generating H<sub>2</sub> gas. Since the PEM only allows the pass of H<sup>+</sup>, pure H<sub>2</sub> gas will be collected on the cathode and O<sub>2</sub> gas on the anode side; easing the separate storage of hydrogen gas [3].



**FIGURE 4.** Schematic figure of PEM electrolysis' operation

Half reactions can be also written for this REDOX process as follows:

- Oxidation at anode:



- Reduction at cathode:



Adding both of the previous equations results in equation (6).

The amount of energy needed to perform the oxidation reaction is  $E^\circ_{\text{oxid}}=1.23\text{V}$ . Meanwhile, the reduction reaction is spontaneous; meaning that it requires no energy to happen. Ergo, the amount of energy that a PEM Electrolyzer needs to dissociate water is 1.23V [12].

## 1.8 Enthalpy in Hydrogen Generation.

Enthalpy (H) is a state property that details the amount of energy that a system or process (in this case a chemical reaction) can release/absorb [10]. Nevertheless, enthalpy cannot be directly quantified. Therefore, it has been opted to analyze the change in enthalpy ( $\Delta H$ ) from the initial to the final stage of the process. In electrolysis, the initial stage is H<sub>2</sub>O and the final stage is having H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. Empiric information has shown that water releases 285,000 J/mol of energy when it is formed from H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. This amount of energy is known as enthalpy of formation ( $\Delta h^\circ_f$ ) [12]. In the reverse process, when splitting water into its constituents, it will require a minimum of 285,000 J/mol. This can also be calculated using the following equation:

$$\Delta H = \sum \overline{h^\circ_{f(\text{products})}} - \sum \overline{h^\circ_{f(\text{reactives})}} \quad (9)$$



If a single molecule of water is to be dissociated, then equation 6 can be adjusted to:



Using equation (10) to solve equation (9):

$$\Delta H = 0 - \left( -285000 \frac{J}{mol} \right) = 285,000 \frac{J}{mol} \quad (11)$$

To dissociate water into its constituents, 285,000 J/mol are required. However, not all of this energy is used purely to the dissociation of water. By definition, enthalpy is given by:

$$H = G + TS \quad (12)$$

Where G stands for Gibbs's Free Energy T for temperature and S for entropy. Equation (12) can also be expressed in terms of the variation in H, G and S [10].

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (13)$$

Equation (13) shows that the energy described by enthalpy has two constituents. The Gibbs's free energy represents the amount of energy that is available to do work. Meanwhile, entropy (proportional to the system's temperature) characterizes an amount of energy that is lost. From the total of 285,000 J/mol, around 237,180 J/mol are being used to dissociate water (Free energy) [13]. The missing energy (entropy) is still required to dissociate water but it has no virtual effect on the chemical reaction. It must be supplied as an additional voltage or heat. Both the  $\Delta H$  and  $\Delta G$  values of energy per unit of substance can be translated to an electrical voltage. The first, represents a thermoneutral voltage of 1.48V. On the other hand, the free energy can be translated to 1.23V [13].

## 1.9 Green Hydrogen Production over the World.

Hydrogen energy storage has been a promising path to follow. What attracts the most about this energy carrier is that it can be generated by using clean renewable energy sources. Hydrogen has the potential to help with variable output from renewable energy sources, such as solar photovoltaics. This fuel is a leading alternative to store energy from these clean energy sources; positioning itself as the leading lowest-cost option for storing large amounts of electricity over time.

The ELY4OFF is an European-funded research project that aims to design and engineer a robust, flexible, highly efficient and cost effective 50 kW PEM Water Electrolyzer.

This system, coupled to a solar cell, produces over 1.5 tons of hydrogen per year [14].

The United Kingdom is also investing in green hydrogen technology to decarbonize its energy system. An industrial scale project aims to produce low-cost renewable hydrogen through an electrolysis process. This project is known as Gigastack. The goal is to reduce the cost of electrolytic hydrogen with a 5MW electrolyzer. According to the consortium company "ITM Power", after Phase 1 of this project, said electrolyzer showed a promising efficiency. Now, a 100MW electrolyzer system will be studied and designed at North Lincolnshire to meet UK's legally binding net zero target by 2050. The power required to operate these system is planned to come from Orstead's 1.4 GW Hornsea two offshore wind farm which is expected to come online in 2022 [15].

France has joined the green hydrogen path as an effort to decarbonize its system too. Earlier this year, two French companies have partnered to design, develop, build and operate France's largest renewable hydrogen production site at Châteauneuf-les-Martigues in the Provence-Alpes-Côte d'Azur South region. A 40 MW electrolyzer will produce 5 tons of green hydrogen per day to meet the needs of the biofuel production process at Total's La Mède bio refinery. The power to generate such hydrogen will come from solar farms with a total capacity of 100MW. This implementation of green hydrogen will avoid 15,000 tons of CO<sub>2</sub> emissions per year [16].

In Japan, Toshiba has ordered a 10 MW electrolyzer to supply a total of 900 tons of green hydrogen per year. This fuel, generated by a 20MW solar PV project, is planned to be used for transportation applications. The Nippon country has comprised the Yamanashi Fuel Cell Valley. This project generates green hydrogen using a 1.5 MW PEM Electrolyzer powered by a 21 MW solar PV system [17].

Air Liquide, a French energy company, has announced this year that it is planning to build a renewable hydrogen production plant with PEM electrolysis. The main goal, in partnership with Siemens energy, is to have a first phase operational project of 20 MW by 2023. In a second phase, it is expected to increase such capacity to 30MW [18].

The Dutch government announced earlier this year that a total investment of € 401 million in green hydrogen initiatives. The Netherlands' green hydrogen project will be distributed in 5 years (begun in 2020) to support education, infrastructure and research and development projects. It is expected that this initiative cuts emissions by 55% relative to 1990 levels by 2030. This is aimed to be achieved with the





implementation of various green hydrogen projects, including large electrolyzers in the Netherlands [19].

AW-Energy from Finland has announced to enter the hydrogen market using wave energy. According to CEO Christopher Ridgewell, wave energy has the greatest potential to generate constant low-cost green hydrogen. This can be achieved by using a process called WaveRoller. This process can enable a green hydrogen plant to achieve much higher production capacities at a reduced cost by complementing it with solar or wind energy [20].

Mannvit, an engineering in Iceland, has designed the facilities of a hydrogen production station and three hydrogen refueling stations for vehicles. The hydrogen production facility consists of a renewable energy fed (mainly geothermal energy) 700kW electrolyzer. This assures an output of 100% green hydrogen [21].

While no advanced research has been developed at Mexico, Ciudad Juárez is a northern Mexican city located in the Chihuahua state desert. It registers one of the highest solar incidence levels nationwide (6-7 kWh/m<sup>2</sup>). This makes Ciudad Juárez an attractive place to study the behavior of solar fed electrolysis and begin research on this topic in Northern Mexico [22].

This paper explores and compares the behavior of a solar PV fed PEM and Alkaline Electrolyzers.

## 2. METHODOLOGY.

### 2.1 Equations

This paper is focused on the obtention of the energy efficiency of the PEM electrolyzer, alkaline electrolyzer.

The equation used to calculate the efficiency of a conversion device, such as the PEM electrolyzer and the alkaline electrolyzer, is:

$$\eta = \frac{E_{out}}{E_{in}} \quad (14)$$

Where  $E_{out}$  is the output energy (J) and the  $E_{in}$  represents the input energy (J).

The output energy of an electrolyzer is written as follows:

$$E_{out(HHV)} = m_{H_2} HHV \quad (15)$$

Or

$$E_{out(LHV)} = m_{H_2} LHV \quad (16)$$

The PEM electrolyzer produces ultrapure H<sub>2</sub>. However, given the fact that the used alkaline electrolyzer does not physically separate H<sub>2</sub> from O<sub>2</sub>, the gas produced by this energy conversion device is HHO (which is a mixture of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>). This mixture is a proportion that explains that hydrogen and oxygen exist in a ratio of 2:1. This paper will consider the mentioned ratio to calculate the amount of actual hydrogen in the mixture and study the energetic efficiency as if it was separated from the oxygen gas. For instance, if the total amount of HHO generated is 15 ml, 10 ml are H<sub>2</sub> and 5 ml are O<sub>2</sub>.

Equations (15) and (16) can be expressed in terms of the volume of the hydrogen gas produced as:

$$E_{out(HHV)} = v_{H_2} \rho_{H_2} HHV \quad (17)$$

And

$$E_{out(LHV)} = v_{H_2} \rho_{H_2} LHV \quad (18)$$

Where  $v_{H_2}$  stands for the volume of the produced fuel (ml) and  $\rho_{H_2}$  is the density of fuel at standard testing conditions (g/ml).

The input energy of this system is given by:

$$E_{in} = VIt \quad (19)$$

In the equation above, V is the supplied voltage by the electrical source (Volts), I stands for the direct current supplied (A) and t represents the time in which the H<sub>2</sub> gas was produced.

So, equation (14) can be expressed as:

$$\eta_{DC(LHV)} = \frac{v_{H_2} \rho_{H_2} LHV}{VIt} \quad (21)$$

And

$$\eta_{DC(HHV)} = \frac{v_{H_2} \rho_{H_2} HHV}{VIt} \quad (22)$$

Table 1 shows important information of H<sub>2</sub> [10].

**TABLE 1. H<sub>2</sub> gas technical data.**

Property	Value	Units
Density at STP	8.127x10 <sup>-5</sup>	g/ml
LHV	120000	J/g
HHV	141800	J/g

## 3. FIELD EXPERIMENT

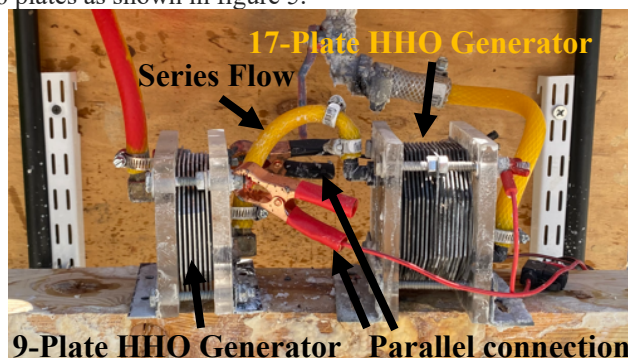
The energy efficiency of the fuel production of a PEM and an alkaline electrolyzer were analyzed for this paper.



## 3.1 Alkaline Electrolysis.



The alkaline electrolyzer consisted on 2 commercial HHO generators of 9 and 17 plates electrically connected in parallel and the electrolytic flow of both generators was connected in series; adding up to an electrolyzer of a total of 26 plates as shown in figure 5.

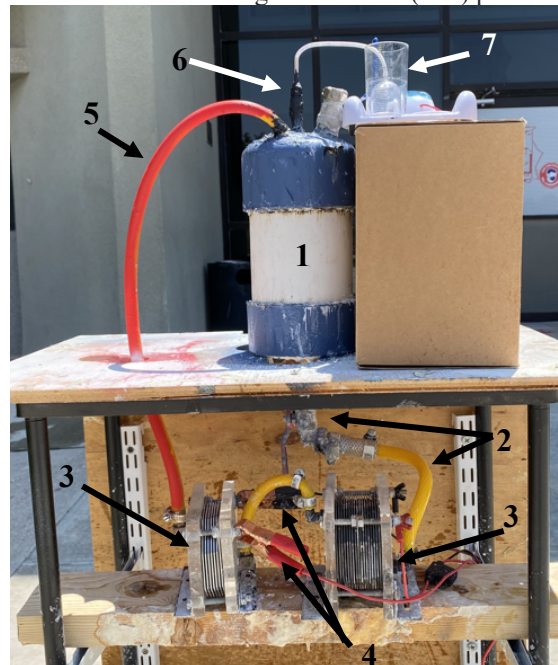


**FIGURE 5.** Two HHO generators (9 and 17 plates) adding up to a 26 plate generator.

One liter and 890 ml of distilled water were mixed with 1000 grams of 98% pure NaOH powder. This mixture had to be done in a separate container to be later introduced to the electrolyzer.

The experiment was carried out using a special array, see figure 6. A two liter reservoir (marked with number 1) was used to store the electrolytic solution (previously mixed). This reservoir not only collected the electrolytic solution, but it also served as a bubbler. From the bottom part of such container, the supply of the electrolytic solution to the electrolyzer was performed by gravity when the valve was opened (2). Once the electrolyzer (3) was filled with the electrolytic solution, an electric voltage (4) was supplied to the electrolyzer. Once the electrolysis happened, the generated HHO (as well as some of the electrolytic solution) was directed back to the reservoir (1) with the red hose (5). This flow of HHO and the electrolytic solution was driven by both the constant feeding of the solution coming from the reservoir (1), and from the suction produced by the flow of the dissociated HHO. The mixture of HHO and the electrolytic solution came back to the reservoir (1) through a hose that met the bottom-inside part of the reservoir/bubbler (1). When this mixture of HHO and the solution re-entered the reservoir/bubbler (1), the incoming liquid electrolytic solution is re-stored on the reservoir (1). The gaseous HHO

on this mixture separates from the electrolytic solution in bubbles that reach a top port (6) on the reservoir. The top port of the reservoir is connected to a graduated container (7) that measures the volume of the gaseous HHO (fuel) produced.



**FIGURE 6.** Designed and constructed array to perform alkaline electrolysis.

This process was studied by supplying a DC voltage from the DC dimmable source. The voltage levels from this source were: 3.7V, 11V and 14V. When connected to the solar panel, the electrolyzer received a voltage of 13 Volts.

A total of 15 ml of HHO are collected inside the glass shown in figure 7.

**FIGURE 7.** Graduated glass used to collect HHO from the alkaline electrolyzer array.

The solar PV panel used for this application has a surface area of 0.784 m<sup>2</sup>, see figure 8.



**FIGURE 8.** Monocrystalline photovoltaic panel.



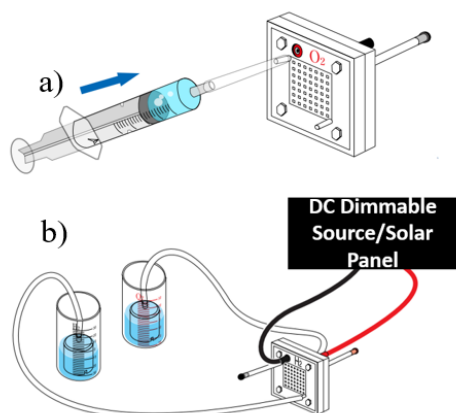
## 3.2 PEM Electrolysis

The used PEM Electrolyzer was supplied by Horizon Educational (figure 9). One side of the PEM Electrolyzer is labelled as “H<sub>2</sub>” and the other as “O<sub>2</sub>”; indicating which gas will be expelled from each side.



**FIGURE 9.** PEM Electrolyzer supplied by Horizon Education.

The overall array to perform electrolysis using a PEM electrolyzer is shown on figure 10. Using a syringe, distilled water is injected through the O<sub>2</sub> side. Once full, the injection orifice (and its counterpart on the H<sub>2</sub> side) is blocked using a hose and a plug. The unplugged orifices on each sides are connected to the collecting glasses (15 ml each) of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> according to each side. The red and black electrical plugs correspond to the anode and cathode respectively of the PEM electrolyzer where the electrical supply will be connected.



**FIGURE 10.** a) Injecting pure distilled water into the PEM electrolyzer; must wait a couple of minutes to moisturize the PEM. b) Connection arrays of the PEM Electrolyzer

This electrolyzer was studied by applying voltages of 1.7V, 2.35V and 3 V. When connected to the solar panel, the PEM electrolyzer received a voltage of 1.57 V.

The solar PV panel used for this application has a surface area of 0.06 m<sup>2</sup>, see figure 11.

**FIGURE 11.** Solar PV panel used to supply energy to the PEM Electrolyzer, also supplied by Horizon.

## 3.3 Testing

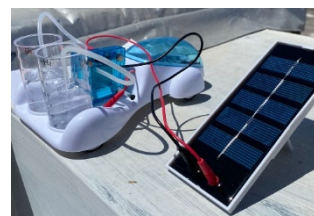
The same separate experiments were performed on both electrolyzers: analyze the fuel generation efficiency with a

solar panel as a source and the same analysis using a DC dimmable source. Given the nature and capacity of each energy conversion device, different levels of voltage and current were applied on the electrolyzers. The goal of the experimentation was to determine the amount of time needed to generate 15 ml of H<sub>2</sub> for the PEM Electrolyzer and 10ml of H<sub>2</sub> for the Alkaline Electrolyzer (HHO ratio of 2:1 of hydrogen and oxygen).

Tables 2 and 3 below show a summary of the voltage levels supplied by the DC source to the PEM Electrolyzer and the alkaline electrolyzer.

**TABLE 2.** Electrical Supplies Configurations for the PEM Electrolyzer.

Configuration	Voltage
DC Power Supply #1	3V
DC Power Supply #2	2.35V
DC Power Supply #3	1.7V
Solar Panel	1.57V



**TABLE 3.** Electrical Supply Configurations for the Alkaline Electrolyzer.

Configuration	Voltage
DC Power Supply #1	3.7V
DC Power Supply #2	10V
DC Power Supply #3	14V
Solar Panel	13V

## 4. RESULTS

### 4.1 PEM Electrolyzer

The relationship between the current and the required time to fill 15 ml of H<sub>2</sub> using the DC dimmable source fed PEM Electrolyzer is shown on figures 12, 13, 14. Even though the voltage remained constant through the entire experiment, the current did not show a steady behavior; decreasing over time. It can also be seen that the higher the voltage, the shorter the time it took to fill 15 ml of H<sub>2</sub>.



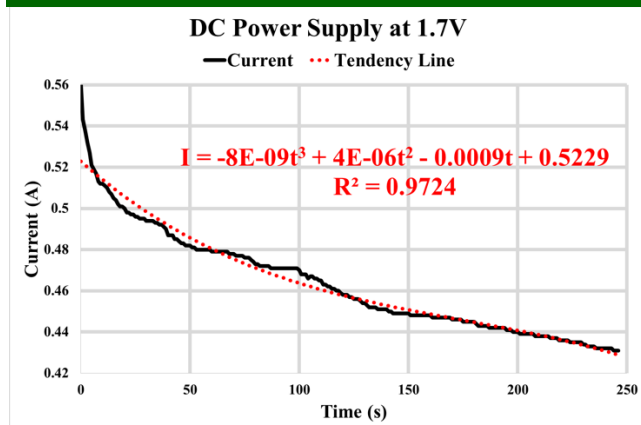


FIGURE 12. Current from DC Power Supply at 1.7V

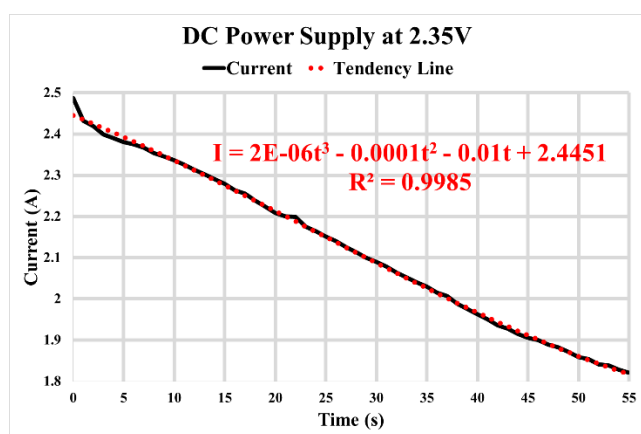


FIGURE 13. Current from DC Power Supply at 2.35V

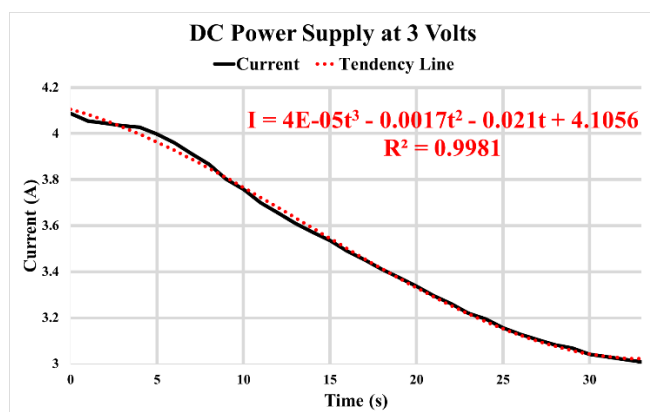


FIGURE 14. Current from DC Power Supply at 3V

The same relationship is shown when using a solar panel as the DC supply. This experiment was performed at Ciudad Juárez, Chihuahua, México at 1 pm. The selected day showed no clouds and a high solar irradiance of 1055 W/m<sup>2</sup>.

As seen on figure 15, despite that the current shows a slight decrement over time, it is much less than that shown by the other configurations.

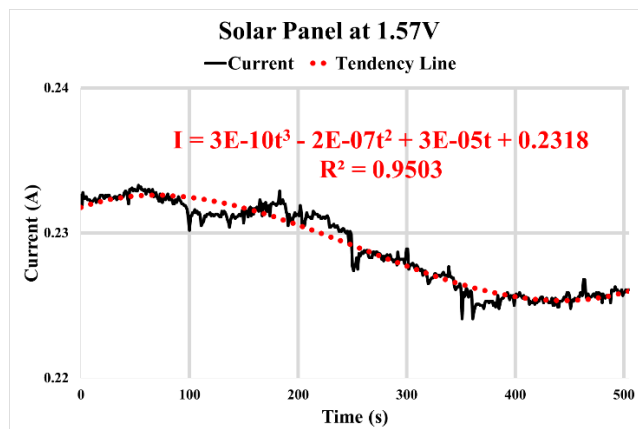


FIGURE 15. Current from Solar Panel at 1.57V.

To calculate the energy efficiency, a steady current must be used. However as seen on the figures above, none of these arrays showed a steady current over time. To solve this, the amount of charge that the system received had to be obtained. A tendency line was modelled for each current in order to obtain an equation that could best explain its behavior. Such equation was integrated on the interval of time of the production of the fuel. Ergo, the total charge was obtained. From there, the equivalent steady current could be calculated using the following equation:

$$\text{Steady Current} = \frac{\text{Charge}}{\text{time}} \quad (25)$$

Where “time” stands for the amount of seconds needed to produce the corresponding amount of fuel. The equivalent steady currents can be observed on table 4.

TABLE 4. Equivalent Steady Current for the PEM Electrolyzer.

Array	Charge (C)	Equivalent Steady Current (A)
DC Power Supply (3V)	115.5452	3.5013
DC Power Supply(2.35V)	118.3849	2.1524
DC Power Supply(1.7V)	113.9260	0.4631
Solar Panel (1.57 V)	116.5797	0.2308

The amount of time and energy required to fill 15 ml of H<sub>2</sub> by each configuration are shown on the figure below.



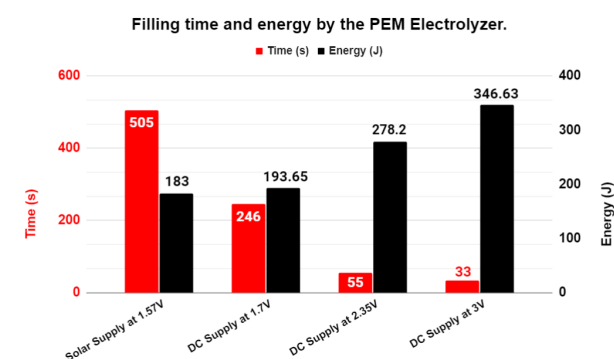


FIGURE 16. Comparison of time and energy for PEM Electrolysis

## 4.2 Alkaline Electrolyzer.

Figures 17, 18, 19, 20 show the behavior of the current through the alkaline electrolyzer. It can easily be observed that the current was much more stable than the current flowing through the PEM Electrolyzer.

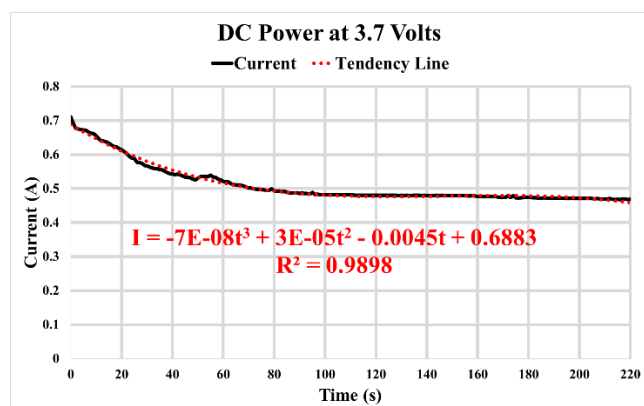


FIGURE 17. Current from DC Power Supply at 3.7 Volts.

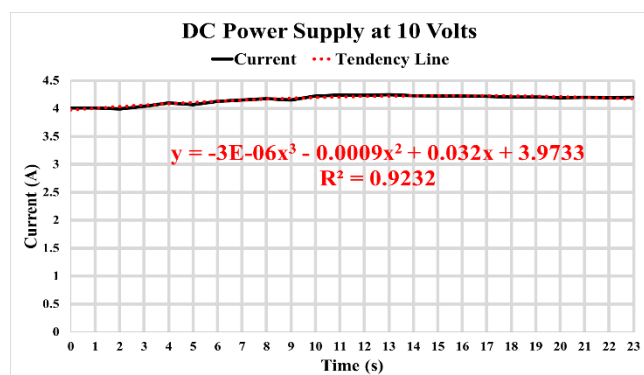


FIGURE 18. Current from DC Power Supply at 10 Volts.

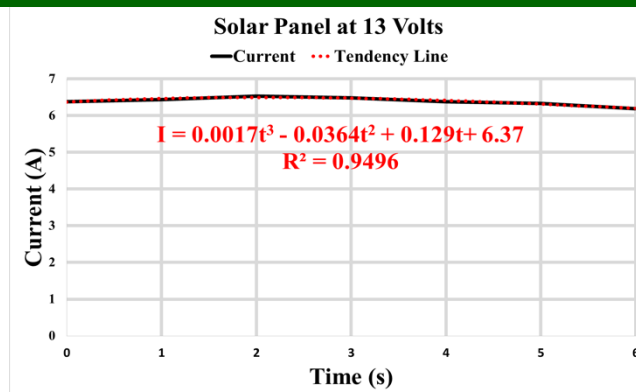


FIGURE 19. Current from Solar Panel at 13 Volts.

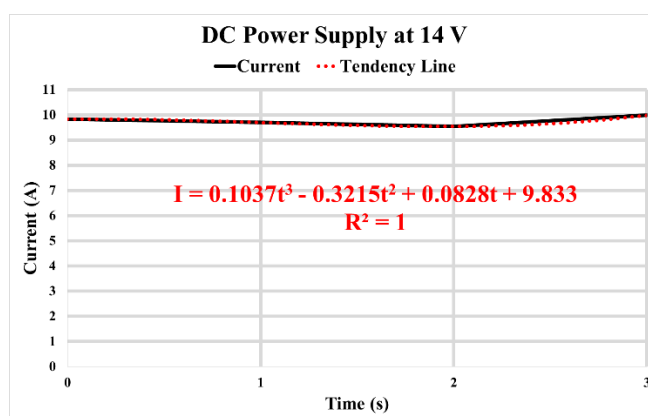


FIGURE 20. Current from DC Power Supply at 14 Volts.

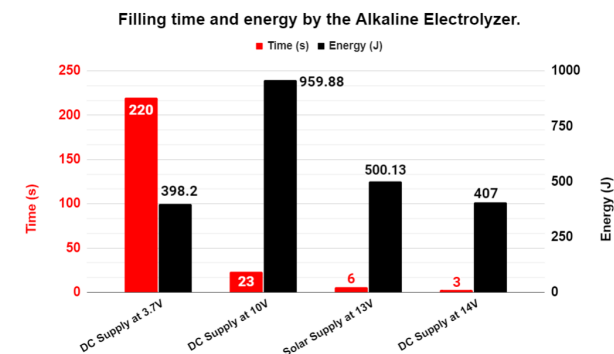
Nevertheless, in order to calculate each efficiency correctly, the equivalent steady current must be calculated. The same procedure as with the PEM Electrolyzer is followed using equation (25) and the equivalencies are shown on table 4.

TABLE 5. Equivalent Steady Current for the Alkaline Electrolyzer.

Array			Charge (C)	Equivalent Steady Current (A)
DC	Power	Supply	108.011	0.4909
(3.7V)				
DC	Power	Supply	95.9899	4.1734
(10V)				
DC	Power	Supply	29.0780	9.6926
(14V)				
Solar Panel (13 V)			38.4720	6.4120

The amount of time and power required to fill 10 ml of  $H_2$  (reminding the reader that in the 15 ml of HHO, hydrogen and oxygen gas exist in a ratio of 2:1) by each configuration are shown on figure 21.

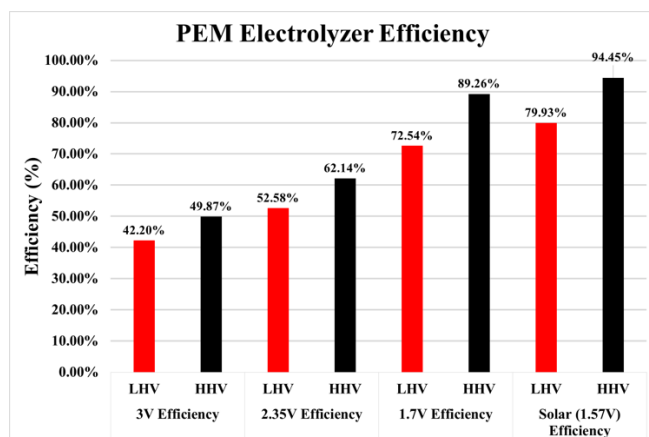




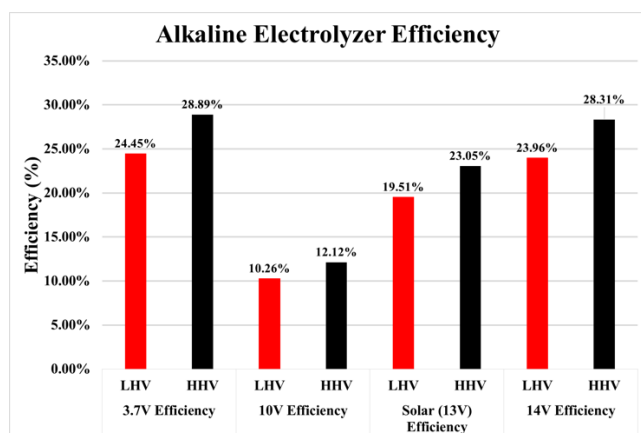
**FIGURE 21.** Time and energy comparison for each array of the alkaline Electrolyzer

## 4.3 Energetic Efficiencies of both Electrolyzers.

The energetic efficiency of each configuration for both the PEM and the alkaline Electrolyzer are shown on figures 22 and 23.



**FIGURE 22.** PEM Electrolyzer efficiency comparison.



**FIGURE 23.** Alkaline Electrolyzer efficiency comparison

It can be observed that both efficiencies (LHV and HHV) of the PEM Electrolyzer are inversely proportional to the voltage and current applied. This partially applies to the efficiencies of the alkaline electrolyzer. First, it decreases drastically if comparing 3.7V with 10V. However, the efficiency increases if a voltage greater than 10 V is applied. It must be mentioned that not only the voltage is increased. With a greater voltage, a larger current will flow through the electrolyzer in less time.

## 5. CONCLUSIONS

All of the experiments were carried out successfully showing the gathered data. First and foremost, the concentration of electrolyte showed to be a proper electrolytic mixture to perform alkaline electrolysis, no problems were found when dissociating water. It is recommended to use protection (gloves, goggles and lab coat) when manipulating a mixture of NaOH, it may cause severe skin irritation. An automated process, with little to no hands-on work, to achieve this mixture is recommended. It is suggested to wash, using a pressure washer (not scraping), the HHO generators after 2 weeks of use. Space and resources were saved by using the reservoir as a bubbler too.

As of the behavior of both electrolyzers. Electrolysis shows to be an interesting method of storing energy that comes from renewable energies, showing competent efficiencies at different voltage levels. It is presumed that the current from the PEM electrolyzer decreased over time due to not having a constant water supply on demand. As explained on this paper, water was injected into the PEM electrolyzer before the experiment. As water is being dissociated, it decreases its concentration inside of the PEM electrolyzer; increasing the resistance of this energy conversion device. Important evidence of this is the behavior of the current of its counterpart: the alkaline electrolyzer. This last one had a constant water supply coming from the reservoir. Meaning that water levels inside the electrolyzer were never decreased and the same amount of water was available for electrolysis during the entire experiment.

Further work is recommended to be done by varying the concentration of NaOH in the same and different volume of water.

In regards of the efficiencies. It was observed that the efficiency seemed to decrease as the amount of energy that was supplied to the electrolyzer increased. However, under some high-energy circumstances, the efficiency increased. What was also observed during these high-energy circumstances was a smaller amount of time for electrolysis.





It appears that, when reached a level above 4A, the process of electrolysis happens at a higher efficiency. What seems to compensate this greater input of energy is the considerably fewer time of the process. With a current greater than 4 A the bonds between H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> break easily in a shorter amount of time.

Nevertheless, Solar PV fed electrolysis has a competent efficiency at the same energy levels of the DC dimmable source. However, it must be considered that an ideal day (high irradiance, no clouds) was picked in a promising place to perform such analysis. For further work, it is attractive to compare the behavior of other renewable energy sources connected to electrolyzers, wind energy for instance. Even pairing wind a solar energy to power electrolyzers is attractive

When using the larger PV panel, enough current was supplied to perform electrolysis with no problem and even having capacity for more electrolyzers. This may be used on further experiments; testing a greater amount of energy with either more HHO generators connected in series, or more PEM Electrolyzers connected in the same configuration.

All in all, green hydrogen shows to be a promising and competent energy carrier.

## REFERENCES

- [1]. United States Department of Energy, *Fossil Energy Study Guide*. (2000). Available online at: [energy.gov/sites/prod/files/Elem\\_Coal\\_Studyguide.pdf](https://energy.gov/sites/prod/files/Elem_Coal_Studyguide.pdf)
- [2]. BP BP *Statistical Review of World Energy 2018*. (2019). Available online at: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf>
- [3]. Horizon Educational. *Renewable Energy Science Educational Manual* (2014). Available on CD
- [4]. Vostok ice core data; NOAA Mauna Loa CO<sub>2</sub> record Gaffney, O.; Steffen, W. (2017). "The Anthropocene equation," *The Anthropocene Review* (Volume 4, Issue 1, April 2017), 53-61.
- [5]. NOAA National Centers for Environmental Information, *State of the Climate: Global Climate Report for Annual 2020*, published online January 2021, retrieved on May 24, 2021 from <https://www.ncdc.noaa.gov/sotc/global/202013>.
- [6]. The University of Queensland. *Fossil Fuel's 'double whammy' to wildlife*. (2013) Available online at: <https://www.uq.edu.au/news/article/2013/10/fossil-fuels-double-whammy-wildlife>
- [7]. Lewtas J. Air pollution combustion emissions: characterization of causative agents and mechanisms associated with cancer, reproductive, and cardiovascular effects. *Mutat Res*. 2007 Nov-Dec;636(1-3):95-133. doi: 10.1016/j.mrrev.2007.08.003. Epub 2007 Aug 17. PMID: 17951105.
- [8]. Sun ZQ, Zhang YR, He T, Yang CG. Expectancy of working life of mine workers in Hunan province. *Public Health*. 1997 Mar;111(2):81-3. doi: 10.1016/s0033-3506(97)90005-6. PMID: 9090281.
- [9]. The Solutions Project. *Our 100% Renewable Vision (2021)* Available: <https://thesolutionsproject.org/our-story/>.
- [10]. Çengel Yunus A., M. A. Boles, and M. Kanoglu, *Thermodynamics: an engineering approach*. New York: McGraw-Hill Education, 2019
- [11]. EWE (2018) *The Colours of Hydrogen*. [online] Germany, Available at: <https://www.ewe.com/en/ewe-group/shaping-the-future/hydrogen/the-colours-of-hydrogen>
- [12]. Slaubaugh & Parsons, *General Chemistry*. New York: Wiley, 1966
- [13]. Scheepers F, Stähler M, Stähler A, Rauls E, Müller M, Carmo M, Lehnert W. Improving the Efficiency of PEM Electrolyzers through Membrane-Specific Pressure Optimization. *Energies*. 2020; 13(3):612. <https://doi.org/10.3390/en13030612>
- [14]. ELYOFF. *Project*. (2021) Available at: <http://ely4off.eu/project/>
- [15]. Gigastack. *What is Gigastack?* (2021) Available at: <https://gigastack.co.uk/>
- [16]. TotalEnergies. *Total and Engie partner to develop France's largest site for the production of green hydrogen from 100% renewable electricity*. (2021) Available at: <https://totalenergies.com/media/news/press-releases/total-and-engie-to-develop-france-s-largest-site-of-green-hydrogen>
- [17]. IRENA. *Hydrogen: A Renewable Perspective*. (2019). Available at: <https://irena.org/publications/2019/Sep/Hydrogen-A-renewable-energy-perspective>
- [18]. Businesswire. *Air Liquide Transforms Its Network in Germany by Connecting a Large Electrolyzer Producing Renewable Hydrogen*. (2021) Available at: <https://www.businesswire.com/news/home/20210729005849/en/Air-Liquide-Transforms-Its-Network-in-Germany-by-Connecting-a-Large-Electrolyzer-Producing-Renewable-Hydrogen>
- [19]. Reuters. *Dutch earmark \$400 mln for green hydrogen development*. (2021). Available at:





- 
- <https://www.reuters.com/article/climate-change-netherlands-investments-idUSL1N2M219L>
- [20]. Offshore Energy Amir Garanovic. *Finnish wave energy company enters green hydrogen market*. (2021) Available at: <https://www.offshore-energy.biz/finnish-wave-energy-company-enters-green-hydrogen-market/>
- [21]. Mannvit. *Green Hydrogen Production in Iceland*. (2021) Available at: <https://www.mannvit.com/projects/green-hydrogen-production-in-iceland/>
- [22]. Sandia National Labs, 2001; Paz, 2006, vol. 1







## Un enfoque de control de seguimiento de perfiles de velocidad para vehículos eléctricos usando motores de inducción

O. A. PÉREZ-FLORES<sup>1</sup>, FRANCISCO BELTRAN-CARBAJAL<sup>1</sup>, T. N. GARCÍA-SANTIAGO<sup>1</sup>,  
C. E. RAMÍREZ-CASTELÁN<sup>1</sup>, Z. DAMIAN-NORIEGA<sup>1</sup>, G. ALVAREZ-MIRANDA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, Departamento de Energía, CDMX, 02120, México

Autor de Correspondencia: Oscar Alejandro Pérez Flores (e-mail: [al2193803353@azc.uam.mx](mailto:al2193803353@azc.uam.mx)).

**RESUMEN** Existe un interés creciente en el desarrollo de nuevas tecnologías de control automático que contribuyan a la reestructuración del sector transporte con el uso de energía limpias. En este contexto, el control eficiente de la velocidad en vehículos eléctricos es esencial, y aplicable en vehículos impulsados por un motor de inducción, esto permite llevar de forma controlada el vehículo de un estado de reposo a una condición de operación deseada por el usuario. En este artículo se presenta una estrategia de control para el seguimiento de trayectorias de velocidad planificadas para la operación de un vehículo propulsado por un motor de inducción trifásico. Se evalúa el desempeño del control de un motor de inducción trifásico con respecto a trayectorias de movimiento planificadas mediante curvas de Bézier para la dinámica del vehículo. Los resultados de simulación computacional verifican la efectividad en la implementación del controlador en un vehículo eléctrico de 1.1 kW considerando su dinámica, su sistema de transmisión de potencia y un motor de inducción trifásico.

**PALABRAS CLAVE:** Motor de inducción, Vehículo eléctrico, Control de velocidad, Seguimiento de trayectorias.

### 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad existe una creciente demanda de vehículos amigables con el medio ambiente y con un bajo consumo de combustible, por lo cual se han desarrollado nuevas tecnologías relacionadas con los vehículos eléctricos [1]. El sector transporte cuenta con una gran variedad de vehículos eléctricos disponibles en el mercado, en todos, un motor eléctrico es el componente principal del proceso de

conversión de energía electromecánica para la propulsión del vehículo [2]. Dentro de los requerimientos más importantes de un sistema de transmisión de potencia en un vehículo eléctrico se busca un amplio rango de velocidad de operación, así como una alta eficiencia en el par y la velocidad desarrollados por el motor [1]. Generalmente, en la mayoría de los vehículos eléctricos, un motor eléctrico se encuentra interconectado a una reducción de engranes (caja de cambios) y a un diferencial mecánico [3]. Los motores de inducción representan una excelente alternativa para aplicaciones en vehículos eléctricos ya que son robustos, de bajo costo, requieren menor mantenimiento y cuentan con tecnología suficientemente estudiada y aplicada [4].

El control de movimiento del motor de inducción para aplicaciones de alto desempeño dinámico supone un reto importante. Esto obedece a que el proceso de transformación de energía eléctrica a energía mecánica se describe por dinámicas no lineales. Además, durante la operación del motor de inducción, se pueden presentar variaciones de los parámetros y cargas externas desconocidas. El modelo dinámico del motor de inducción considera múltiples entradas de control de voltaje y varias salidas a regular de manera eficiente tales como la posición, la velocidad, el flujo magnético y el torque [5]. Por lo tanto, el uso de motores de inducción se limita a industrias en donde no se requiere regular su velocidad. Sin embargo, el creciente avance tecnológico en los últimos años en áreas de conocimiento como la electrónica de potencia y mejores técnicas de manufactura de microprocesadores, permiten implementar controladores para regular la velocidad en los motores de inducción [6]. En este contexto, las estrategias de control basadas en controladores Proporcionales, Integrales y Derivativos (PID) son las más utilizadas en la industria. Sin embargo, controladores clásicos pueden presentar limitaciones para obtener un desempeño





robusto global en presencia de incertidumbre y perturbaciones exógenas variantes con el tiempo, exigiendo un conocimiento preciso del modelo matemático y los parámetros del sistema dinámico no lineal [7]. Se pueden encontrar una variedad de soluciones para el control de sistemas de motores de inducción. En años recientes se han realizado diversas investigaciones relacionadas con el seguimiento de trayectorias. Los enfoques de control propuestos se basan principalmente en dirección asistida electrónica (EPS, por sus siglas en Inglés), sistema de dirección activa (AFS, por sus siglas en Inglés) o dirección por sistema (SWB, por sus siglas en Inglés) [8]. Sin embargo, existen diversas aplicaciones de estos motores en las que se diseñan controladores específicos para cada una de ellas [9]. No obstante, en algunos casos recurren a controladores clásicos lineales para dinámicas altamente no lineales, de tal forma que, estas estrategias de control se puedan ver afectadas en su desempeño.

En la presente contribución se implementa una estrategia de control que integra la dinámica del vehículo con el sistema de transmisión de potencia de un vehículo eléctrico. La propuesta consiste en la extensión de enfoques de control reportados en la literatura al problema de seguimiento de trayectorias de referencia de movimiento del motor de inducción. La planificación del movimiento alrededor de valores de operación especificados se realiza a través de curvas de Bézier, las cuales representan soluciones a problemas de control óptimo [10]. Dentro del diseño del controlador se toma en cuenta el modelo dinámico no lineal estándar de un motor de inducción trifásico equilibrado y simétrico en términos de señales eléctricas transformadas en dos fases. La concepción del trabajo es la planificación de un movimiento suave al arranque del motor de inducción hasta la velocidad de operación deseada por el usuario en presencia de un par de carga exigido. Para la simulación numérica se toman en cuenta los parámetros de un motor de inducción de un vehículo eléctrico de 1.1 kW. Los resultados demuestran robustez y eficiencia del esquema de control propuesto basado en seguimiento de trayectorias de movimiento implementado en el sistema.

## 2. MODELO DINÁMICO NO LINEAL DEL MOTOR DE INDUCCIÓN

Se considera el modelo matemático no lineal de un motor de inducción trifásico equilibrado y simétrico en términos de señales eléctricas transformadas en dos fases [11]:

$$\dot{I}_{Sa} = -\gamma I_{Sa} + \eta \beta \psi_{Ra} + \beta \eta_p \omega \psi_{Rb} + \frac{1}{\sigma L_S} U_{Sa} \quad (1)$$

$$\dot{I}_{Sb} = -\gamma I_{Sb} + \eta \beta \psi_{Rb} + \beta \eta_p \omega \psi_{Ra} + \frac{1}{\sigma L_S} U_{Sb}$$

$$L_R \dot{\psi}_{Ra} = -R_R \psi_{Ra} - L_R \eta_p \omega \psi_{Rb} + R_R M I_{Sa}$$

$$L_R \dot{\psi}_{Rb} = -R_R \psi_{Rb} - L_R \eta_p \omega \psi_{Ra} + R_R M I_{Sb}$$

$$J \dot{\omega} = \frac{\eta_p M}{L_R} (I_{Sb} \psi_{Ra} - I_{Sa} \psi_{Rb}) - b \omega - \tau_L$$

Con

$$\eta = \frac{R_R}{L_R}, \quad \beta = \frac{M}{\sigma L_R L_S} \quad (2)$$

$$\gamma = \frac{M^2 R_R}{\sigma L_R^2 L_S} + \frac{R_S}{\sigma L_S}, \quad \sigma = 1 - \frac{M^2}{L_R L_S}$$

Donde  $\omega$  representa la velocidad angular del rotor.  $U_{Sa}$  y  $U_{Sb}$  son los voltajes de control de fase del estator. Las corrientes del estator son  $I_{Sa}$  y  $I_{Sb}$ .  $\psi_{Ra}$  y  $\psi_{Rb}$  simbolizan los flujos magnéticos del rotor.  $L_S$ ,  $L_R$  y  $M$  son las inductancias del estator, rotor y mutuas, respectivamente.  $R_S$  y  $R_R$  son resistencias de bobinado del estator y del rotor.  $\eta_p$  es el número de pares de polos del motor.  $J$  y  $b$  son, el momento de inercia y el amortiguamiento viscoso del subsistema mecánico.  $\tau_L$  es el par de carga desconocido.

Realizando una transformación del sistema de variables de dos fases a tres fases está dado por:

$$[\rho_a \ \rho_b \ \rho_o]^T = Q [\rho_1 \ \rho_2 \ \rho_3]^T \quad (3)$$

Con  $\rho_o \equiv 0$  y la matriz ortogonal:

$$Q = \sqrt{\frac{2}{3}} \begin{bmatrix} 1 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \quad (4)$$

Para simplificar el análisis de control, los voltajes del estator, los flujos del rotor y las corrientes eléctricas se describen en términos de coordenadas complejas:

$$u_S \triangleq u_{Sa} + j u_{Sb} = |u_S| e^{j\alpha} \quad (5)$$

$$\psi_R \triangleq \psi_{Ra} + j \psi_{Rb} = |\psi_R| e^{j\lambda}$$

$$I_S \triangleq I_{Sa} + j I_{Sb} = |I_S| e^{j\phi}$$

Con  $j^2 = -1$  y

$$|u_S| = \sqrt{u_{Sa}^2 + u_{Sb}^2}, \quad \alpha = \tan^{-1} \left( \frac{u_{Sb}}{u_{Sa}} \right)$$

$$|\psi_R| = \sqrt{\psi_{Ra}^2 + \psi_{Rb}^2}, \quad \lambda = \tan^{-1} \left( \frac{\psi_{Rb}}{\psi_{Ra}} \right) \quad (6)$$



$$|I_S| = \sqrt{I_{Sa}^2 + I_{Sb}^2}, \quad \varphi = \tan^{-1} \left( \frac{I_{Sb}}{I_{Sa}} \right)$$

Se denota como  $\bar{\psi}_R$  al complejo conjugado de  $\psi_R$ . Este se multiplica por  $I_S$  para obtener una parte real y una parte imaginaria del número complejo resultante

$$\begin{aligned} \text{Re}(\bar{\psi}_R I_S) &= \psi_{Ra} I_{Sa} + \psi_{Rb} I_{Sb} \\ \text{Im}(\bar{\psi}_R I_S) &= \psi_{Ra} I_{Sb} - \psi_{Rb} I_{Sa} \end{aligned} \quad (7)$$

Sustituyendo en el sistema de ecuaciones (1), obtenemos el sistema descrito en coordenadas complejas:

$$\begin{aligned} \frac{dI_S}{dt} &= \beta(\eta - j\eta_p \omega) \psi_R - \gamma I_S + \frac{1}{\rho L_s} u_s \\ \frac{d|\psi_R|^2}{dt} &= -2\eta |\psi_R|^2 + 2\eta M \text{Re}(\bar{\psi}_R I_S) \\ J \frac{d\omega}{dt} &= \frac{\eta_p M}{L_R} \text{Im}(\bar{\psi}_R I_S) - b\omega - \tau_L \end{aligned} \quad (8)$$

### 3. MODELO DINÁMICO DEL VEHÍCULO

Con base en los principios de la mecánica y la aerodinámica de los vehículos se pueden considerar las fuerzas más significativas que actúan sobre el vehículo, las cuales se muestran en la FIGURA 1. Aplicando la segunda ley de Newton se obtiene un modelo matemático que describe la interacción de fuerzas sobre el vehículo:

$$m\ddot{x} = F(t) - F_{ro}(t) - F_a(t) - F_p(t) \quad (9)$$

Donde  $F(t)$  es la fuerza de tracción y carga en carretera con la que se mueve el vehículo.

La fuerza de resistencia a la rodadura  $F_{ro}$  es producida por el aplastamiento del neumático en la superficie de contacto del camino.

$$F_{ro} = \mu m g \cos \alpha \quad (10)$$

Donde  $F_{ro}$  representa la fuerza de resistencia al rodamiento,  $\mu$  es el coeficiente de resistencia a la rodadura, el cual depende de la presión y tipo de neumático,  $m$  es la masa total del vehículo,  $g$  es la constante de aceleración de la gravedad y  $\alpha$  es el ángulo de inclinación.

La fuerza de freno aerodinámico  $F_a$  es la resistencia viscosa del aire que actúa sobre el vehículo.

$$F_a = \frac{1}{2} \rho C_x A_f (\dot{x} + V_o)^2, \quad (11)$$

Donde  $F_a$  es la fuerza de resistencia aerodinámica,  $\rho$  es la densidad del aire,  $C_x$  es el coeficiente de resistencia

aerodinámica,  $A_f$  es el área frontal del vehículo,  $\dot{x}$  es la velocidad del vehículo y  $V_o$  es la velocidad del viento en contra.

La fuerza de resistencia por pendiente  $F_p$  se presenta cuando el vehículo sube por una pendiente y por lo tanto parte de la masa del vehículo se opone a su movimiento.

$$F_p = \pm m g \sin \alpha \quad (12)$$

Esta fuerza puede tomar un signo positivo cuando está en ascenso y negativo cuando está en descenso [12].

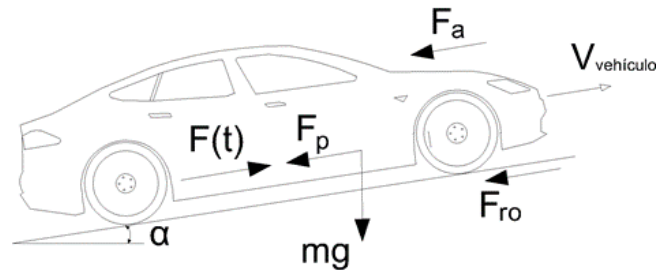


FIGURA 1. Fuerzas elementales actuando sobre el vehículo.

La fuerza de tracción y carga en carretera se puede representar de la siguiente forma:

$$F(t) = \frac{\tau_{L1}}{R} \quad (13)$$

Donde  $\tau_{L1}$  es el torque de tracción y carga en carretera y  $R$  es el radio del neumático.

Por lo que la ecuación (9) se puede expresar de la siguiente forma:

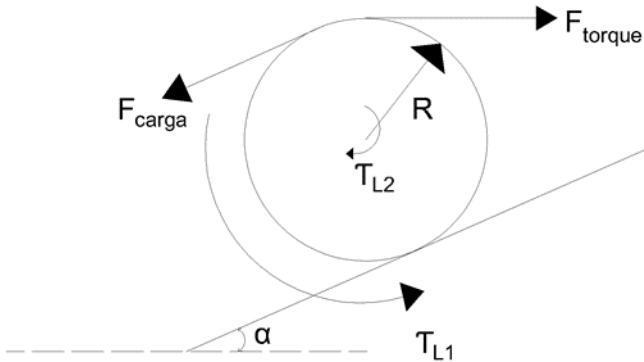
$$\tau_{L1} = mR\ddot{x} + \mu m g R + \frac{1}{2} \rho C_x A_f R \dot{x}^2 + m g R \sin \alpha \quad (14)$$

### 4. MODELO DINÁMICO DE LOS NEUMATICOS DEL VEHICULO

Las fuerzas aplicadas a las ruedas y los pares transmitidos por el eje del motor de inducción se pueden representar de forma esquemática como en la FIGURA 2.

Aplicando la segunda ley de Newton para movimiento rotacional, se obtiene un modelo matemático que describe la interacción de fuerzas sobre el neumático:

$$\sum \tau = \tau_{L2} - \tau_{L1} = J_n \ddot{\theta} \quad (15)$$



**FIGURA 2.** Diagrama esquemático de las fuerzas aplicadas a las ruedas y los pares transmitidos por el eje del motor de inducción.

Donde  $\tau_{L2}$  es el torque transmitido por el eje del motor de inducción,  $J_n$  es el momento de inercia del neumático y  $\ddot{\theta}$  es la velocidad angular del neumático.

Sustituyendo el torque de tracción y carga en carretera en la ecuación (15), se tiene que:

$$\tau_{L2} = (J_n + mR^2)\ddot{\theta} + \frac{1}{2}\rho C_x A_f R^3 \dot{\theta}^2 + mgR(\mu + \sin \alpha) \quad (16)$$

## 5. MODELO DINÁMICO DEL SISTEMA DE PROPULSIÓN

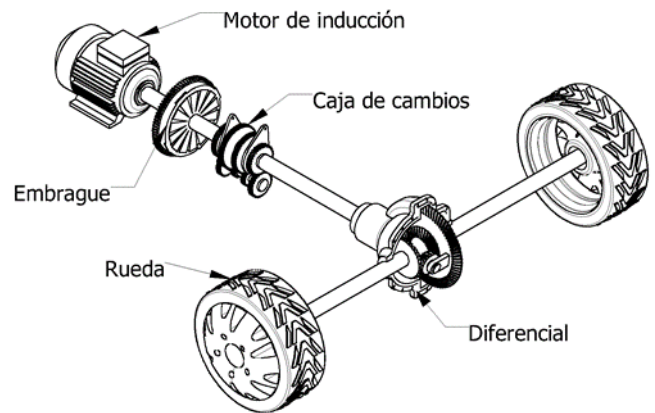
Los componentes del sistema de propulsión considerado para realizar el modelo dinámico se representan en la FIGURA 3. Este sistema simplificado se puede representar de forma esquemática como se muestra en la FIGURA 4.

Aplicando la segunda ley de Newton para movimiento rotacional, se obtiene un modelo matemático que describe la interacción de fuerzas sobre los ejes de transmisión:

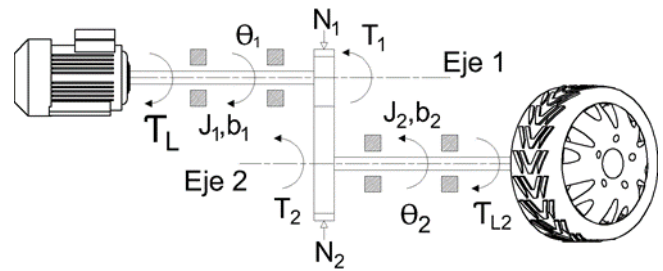
$$\sum \tau = \tau_L - T_1 - b_1 \dot{\theta}_1 = J_1 \ddot{\theta}_1 \quad (17)$$

$$\sum \tau = T_2 - b_2 \dot{\theta}_2 - \tau_{L2} = J_2 \ddot{\theta}_2 \quad (18)$$

Donde  $\tau_L$  es el par de carga del motor de inducción.  $J_1$ ,  $J_2$ ,  $b_1$  y  $b_2$  son el momento de inercia y el coeficiente de fricción viscosa de cada componente del tren de engranajes.  $T_1$  y  $T_2$  son los pares de carga en el engranaje 1 y 2 debido al reposo del tren de carga.  $\ddot{\theta}_1$  y  $\ddot{\theta}_2$  son las aceleraciones angulares en el eje 1 y 2.



**FIGURA 3.** Diagrama esquemático de la transmisión de un vehículo y sus componentes principales.



**FIGURA 4.** Diagrama esquemático del sistema de transmisión de potencia simplificado.

Considerando las siguientes relaciones:

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{N_1}{N_2} = n, \quad T_1 \dot{\theta}_1 = T_2 \dot{\theta}_2 \quad \& \quad \frac{\dot{\theta}_2}{\dot{\theta}_1} = \frac{N_1}{N_2} = n \quad (19)$$

Donde  $\theta_1$  y  $\theta_2$  son los desplazamientos angulares de los ejes 1 y 2.  $\dot{\theta}_1$  y  $\dot{\theta}_2$  son las velocidades angulares de los ejes 1 y 2.  $n$  es la relación de transmisión.

Sustituyendo las relaciones (19) en las ecuaciones (17) y (18), obtenemos el modelo dinámico del sistema de propulsión:

$$\tau_L = (n^2 J_2 + J_1) \ddot{\theta}_1 + (n^2 b_2 + b_1) \dot{\theta}_1 + n \tau_{L2} \quad (20)$$

## 6. CONTROL DE VELOCIDAD DEL MOTOR DE INDUCCIÓN

La propuesta del esquema del control de velocidad consiste en el diseño del controlador en dos etapas. La primera controla la velocidad angular del eje del motor para el seguimiento de una trayectoria de velocidad deseada  $\omega^*(t)$ , por medio de las



corrientes del estator. La segunda consiste en controlar las corrientes del estator para el seguimiento de las trayectorias de las corrientes del estator requeridas en la primera etapa  $i_{sa}^*(t)$  y  $i_{sb}^*(t)$ , por medio de los voltajes del estator.

Considerando las siguientes ecuaciones del modelo del motor de inducción, para diseñar un esquema de control de velocidad y de flujo magnético, utilizando las corrientes de las fases del estator  $i_{sa}$  y  $i_{sb}$  como variables de control:

$$J \frac{d\omega}{dt} = \frac{n_{PM}}{L_R} I_m (\bar{\psi}_R I_S) - b\omega - \tau_L \quad (21)$$

$$\frac{1}{2} L_R \frac{d}{dt} |\psi_R|^2 = -R_R |\psi_R|^2 + R_R M R_e (\bar{\psi}_R I_S)$$

Partiendo de la representación (7), la parte real e imaginaria de las corrientes del estator se pueden considerar como señales de control auxiliares.

$$u_\psi = \text{Re}(\bar{\psi}_R I_S) \quad (22)$$

$$u_\omega = \text{Im}(\bar{\psi}_R I_S)$$

La parte imaginaria  $u_\omega$  permite regular de manera eficiente la velocidad angular del motor de inducción siguiendo una trayectoria de movimiento planificada. De igual manera, la parte real  $u_\psi$  regula el módulo de flujo al cuadrado hacia el perfil de movimiento especificado conforme a las condiciones de operación del motor.

## 6.1. Control de velocidad y del módulo de flujo magnético

Para propósitos de diseño de control, tenemos que:

$$J \frac{d\omega}{dt} = \frac{n_{PM}}{L_R} I_m (\bar{\psi}_R I_S) - b\omega - \tau_L \quad (23)$$

$$\frac{1}{2} L_R \frac{d}{dt} |\psi_R|^2 = -R_R |\psi_R|^2 + R_R M R_e (\bar{\psi}_R I_S)$$

$$\text{Con } \Psi = |\psi_R|^2.$$

Para seguimiento de trayectorias de referencia para la velocidad  $\omega^*(t)$  y el módulo del flujo cuadrado  $\Psi^*(t)$ , proponemos los controladores auxiliares:

$$u_\omega = \frac{J L_R}{n_{PM}} \left[ \frac{d\omega^*}{dt} - k_{P,\omega} (\omega - \omega^*) - k_{I,\omega} \int_0^t (\omega - \omega^*) dt + \frac{b}{J} \omega \right] \quad (24)$$

$$u_\psi = \frac{L_R}{2 R_R M} \left[ \frac{d\Psi^*}{dt} - \alpha_\Psi (\Psi - \Psi^*) + \frac{2 R_R}{L_R} \Psi \right]$$

Entonces, la dinámica en lazo cerrado está dada por:

$$\frac{d\omega}{dt} = \frac{d\omega^*}{dt} - k_{P,\omega} (\omega - \omega^*) - k_{I,\omega} \int_0^t (\omega - \omega^*) dt - \frac{1}{J} \tau_L \quad (25)$$

$$\frac{d}{dt} \Psi = \frac{d\Psi^*}{dt} - \alpha_\Psi (\Psi - \Psi^*)$$

En términos del error de seguimiento,  $e_\omega = \omega - \omega^*$ ,  $e_\Psi = \Psi - \Psi^*$ :

$$\frac{d\omega}{dt} - \frac{d\omega^*}{dt} + k_{P,\omega} (\omega - \omega^*) + k_{I,\omega} \int_0^t (\omega - \omega^*) dt = -\frac{1}{J} \tau_L$$

$$\frac{d}{dt} \Psi - \frac{d\Psi^*}{dt} + \alpha_\Psi (\Psi - \Psi^*) = 0 \quad (26)$$

$$\dot{e}_\omega + k_{P,\omega} e_\omega + k_{I,\omega} \int_0^t e_\omega dt = -\frac{1}{J} \tau_L$$

$$\dot{e}_\Psi + \alpha_\Psi e_\Psi = 0$$

Para un torque de carga constante, tenemos que:

$$\ddot{e}_\omega + k_{P,\omega} \dot{e}_\omega + k_{I,\omega} e_\omega = 0 \quad (27)$$

$$\dot{e}_\Psi + \alpha_\Psi e_\Psi = 0$$

Para seleccionar los valores de los parámetros de la primera etapa de control, proponemos la siguiente dinámica para el sistema en lazo cerrado:

$$\ddot{e}_\omega + 2\zeta_\omega \Omega_{n,\omega} \dot{e}_\omega + \Omega_{n,\omega}^2 e_\omega = 0 \quad (28)$$

Donde  $\Omega_{n,\omega}$ ,  $\zeta_\omega > 0$  son la frecuencia natural y la relación de amortiguamiento para la dinámica del error de seguimiento de velocidad del rotor.  $\alpha_\Psi > 0$  es la ganancia de control para la dinámica de seguimiento del módulo al cuadrado del flujo magnético.

Así,

$$k_{P,\omega} = 2\zeta_\omega \Omega_{n,\omega} \quad (29)$$

$$k_{I,\omega} = \Omega_{n,\omega}^2$$

Entonces, las señales de referencia para las corrientes eléctricas son:







$$I_s^* = \frac{\psi_R}{\Psi} (u_\Psi + j u_\omega) \quad (30)$$

Esto es:

$$I_{Sa}^* = \frac{1}{\Psi} (\psi_{Ra} u_\Psi - \psi_{Rb} u_\omega) \quad (31)$$

$$I_{Sb}^* = \frac{1}{\Psi} (\psi_{Rb} u_\Psi + \psi_{Ra} u_\omega)$$

Con:

$$u_\omega = \frac{J L_R}{n_P M} \left[ \frac{d\omega^*}{dt} - k_{P,\omega} e_\omega - k_{I,\omega} \int_0^t e_\omega dt + \frac{b}{J} \omega \right] \quad (32)$$

$$u_\Psi = \frac{L_R}{2 R_R M} \left[ \frac{d\Psi^*}{dt} - \alpha_\Psi e_\Psi + \frac{2 R_R}{L_R} \Psi \right]$$

## 7. RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN

Se verificó la eficiencia y el rendimiento dinámico robusto del esquema de control de velocidad propuesto mediante simulaciones por computadora de un motor de inducción trifásico de 1.1 kW, 2 polos, 220/380 V, 5.9/3.4 A, 7 N·m, 1500 rpm, adicionando el torque de carga debido a las fuerzas que interactúan en el vehículo y su sistema de transmisión de potencia con una relación de transmisión de 5:1. Los parámetros del sistema dinámico no lineal se describen en la TABLA 1. El método utilizado para realizar la simulación numérica fue Runge-Kutta-Fehlberg 4/5 con un tamaño de paso fijo de 1 ms. Se planificó el seguimiento de perfiles de referencia basados en curvas de Bézier para realizar la transición del motor de inducción de un estado de reposo a una condición de funcionamiento deseada en un intervalo determinado de tiempo  $[t_1, t_2]$ . Las trayectorias de referencia  $\omega^*(t)$  y  $\Psi^*(t)$ , se planificaron de la siguiente forma:

$$\omega^* = \begin{cases} \omega_1, & \text{para } 0 \leq t < t_{1,\omega} \\ \omega_1 + (\omega_2 - \omega_1) \mathfrak{B}_\omega, & \text{para } t_{1,\omega} \leq t \leq t_{2,\omega} \\ \omega_2, & \text{para } t < t_{2,\omega} \end{cases} \quad (33)$$

$$\Psi^* = \begin{cases} \Psi_1^2, & \text{para } 0 \leq t < t_{1,\Psi} \\ \Psi_1^2 + (\Psi_2^2 - \Psi_1^2) \mathfrak{B}_\Psi, & \text{para } t_{1,\Psi} \leq t \leq t_{2,\Psi} \\ \Psi_2^2, & \text{para } t < t_{2,\Psi} \end{cases}$$

Donde  $\mathfrak{B}_i$  son las curvas de Bézier de referencia dadas por:

$$\mathfrak{B}_i = \sum_{k=1}^3 r_k \left( \frac{t-t_{1,i}}{t_{2,i}-t_{1,i}} \right)^{2+k} \quad (33)$$

**TABLA 1.** Parámetros de simulación del Sistema Vehículo-motor de inducción.

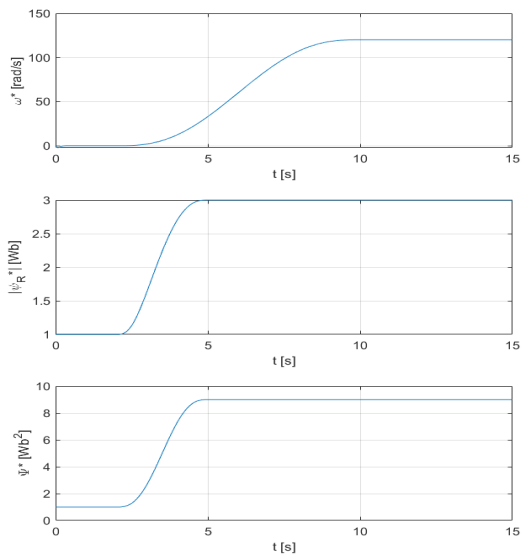
Parámetro	Valor	Unidad
$R_S$	8	[Ω]
$R_R$	3.1	[Ω]
$L_S$	0.47	[H]
$L_R$	0.47	[H]
$M$	0.443	[H]
$\eta_p$	2	
$J$	0.06	[kg·m <sup>2</sup> ]
$b$	0.042	[N·m·s]
$m$	150	[kg]
$A_f$	1	[m <sup>2</sup> ]
$R$	0.23	[m]
$\mu$	0.015	
$C_x$	0.25	
$g$	9.81	[m/s <sup>2</sup> ]
$\rho$	0.23	[kg·m <sup>3</sup> ]
$n$	5	
$\alpha$	0	[°]

Con  $r_1 = 10$ ,  $r_2 = -15$ ,  $r_3 = 6$ ,  $\omega_1 = 0$ ,  $\omega_2 = 120 \text{ rad/s}$ ,  $t_{1,\omega} = 2 \text{ s}$ ,  $t_{2,\omega} = 10 \text{ s}$ ,  $\Psi_1 = 1 \text{ Wb}$ ,  $\Psi_2 = 9 \text{ Wb}$ ,  $t_{1,\Psi} = 2 \text{ s}$ ,  $t_{2,\Psi} = 5 \text{ s}$ . Las trayectorias de referencia de la velocidad angular  $\omega^*$ , el módulo de flujo magnético  $|\psi_R|$  y el módulo de flujo magnético al cuadrado  $|\psi_R|^2 = \Psi^*$  se muestran en la FIGURA 5.

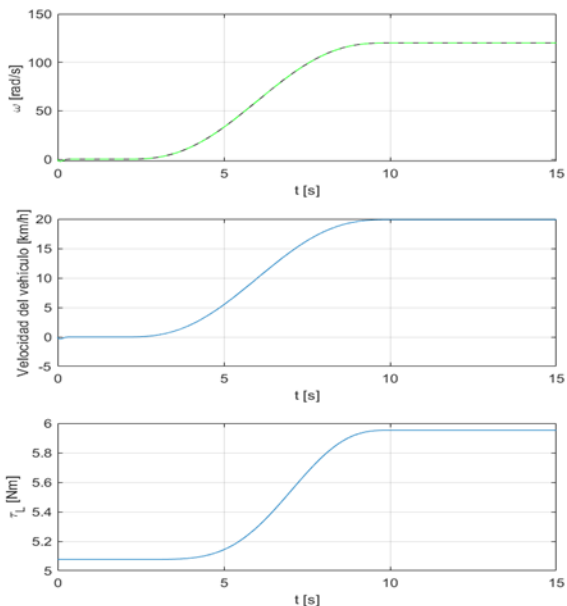
Las ganancias de los controladores auxiliares implementados para el seguimiento de trayectorias de referencia son  $k_{P,\omega} = 2\zeta_\omega \Omega_{n,\omega}$ ,  $k_{I,\omega} = \Omega_{n,\omega}^2$  con  $\zeta_\omega = 0.8$ ,  $\Omega_{n,\omega} = 15$  y  $\alpha_\Psi = 30$ . La simulación numérica muestra un seguimiento satisfactorio de las trayectorias de referencia planificadas implementando el esquema de control propuesto, como se muestra en la FIGURA 6.

Las corrientes de control transformadas de dos a tres fases que se muestran en la FIGURA 7 validan los resultados obtenidos en la simulación, ya que su comportamiento concuerda las especificaciones técnicas del motor y condiciones de operación del vehículo. La FIGURA 8 muestra como cambian el par de carga desarrollado y la velocidad del vehículo, en contraste con la velocidad angular del motor de inducción, confirmando una estrecha relación entre las variables.

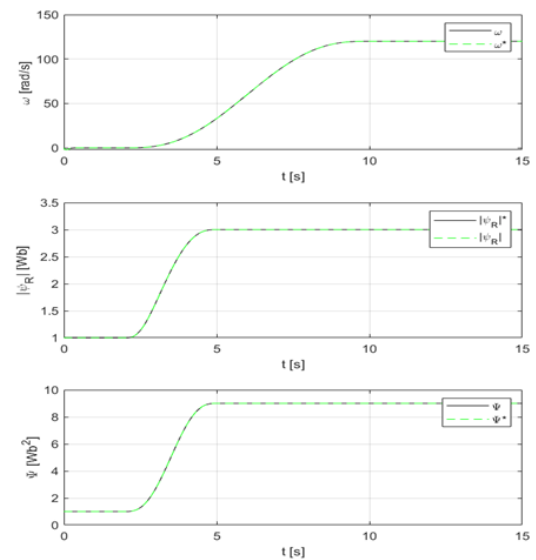




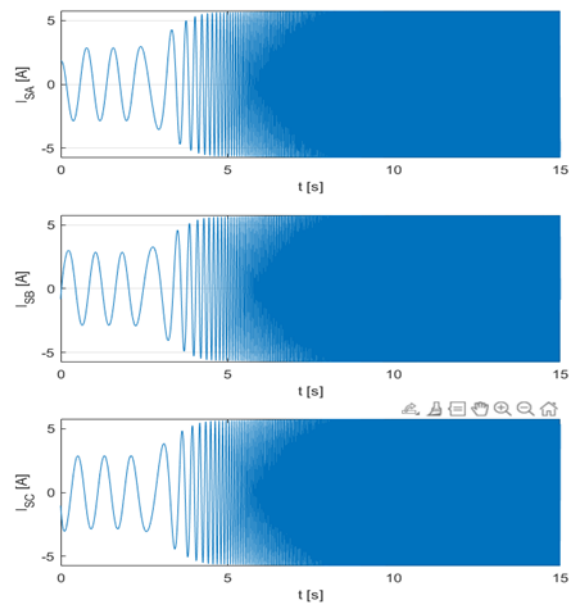
**FIGURA 5.** Trayectorias de referencia de la velocidad angular  $\omega^*$ , el módulo de flujo magnético  $|\psi_R|^*$  y el módulo de flujo magnético al cuadrado  $|\psi_R|^2 = \psi^*$ .



**FIGURA 6.** Seguimiento de trayectorias de referencia planificadas de la velocidad angular  $\omega$ , el módulo de flujo magnético  $|\psi_R|$  y el módulo de flujo magnético al cuadrado  $|\psi_R|^2 = \psi^*$ .



**FIGURA 7.** Señales de corrientes de alimentación trifásicas de acuerdo a las condiciones de operación del vehículo.



**FIGURA 8.** Comportamiento del sistema implementado el controlador propuesto.

## 8. CONCLUSIONES

Este trabajo presenta una estrategia de control de velocidad de vehículos eléctricos impulsados por motores de inducción por medio de trayectorias de referencia planificadas. Realizando una comparativa con trabajos previos, la finalidad de este es



permitir al usuario mediante el control de la alimentación al motor de inducción alcanzar una velocidad de operación final en un tiempo determinado desde una condición de reposo, minimizando el esfuerzo del motor de inducción. De acuerdo a las condiciones de operación del sistema, se verifica que el esquema de control propuesto es eficiente para el seguimiento de trayectorias. Este trabajo se puede extender a múltiples aplicaciones en donde se utilice el motor de inducción y se requiera controlar el arranque o llegar a una determinada velocidad en un intervalo de tiempo determinado por el usuario. En futuros trabajos se implementará esta estrategia de control para mejorar la eficiencia energética del motor de inducción, planificando trayectorias de referencia que permitan disminuir el consumo energético que requiere el motor para alcanzar diferentes velocidades de operación.

## REFERENCIAS

- [1] Estima, J. O., and Marques Cardoso, A. J., 2012, "Efficiency Analysis of Drive Train Topologies Applied to Electric/Hybrid Vehicles," *IEEE Trans. Veh. Technol.*, **61**(3), pp. 1021–1031.
- [2] Bhatt, P., Mehar, H., and Sahajwani, M., 2019, "Electrical Motors for Electric Vehicle – A Comparative Study," *SSRN Electron. J.*
- [3] Tabbache, B., Kheloui, A., and Benbouzid, M. E. H., 2011, "An Adaptive Electric Differential for Electric Vehicles Motion Stabilization," *IEEE Trans. Veh. Technol.*, **60**(1), pp. 104–110.
- [4] Hashemnia, N., and Asaei, B., 2008, "Comparative Study of Using Different Electric Motors in the Electric Vehicles," *Proc. 2008 Int. Conf. Electr. Mach. IECM'08*, (c), pp. 1–5.
- [5] Mujica, H., and Espinosa-Pérez, G., 2014, "Control No Lineal Basado En Pasividad de Motores de Inducción Para Alto Desempeño Dinámico," *RIAI - Rev. Iberoam. Autom. e Inform. Ind.*, **11**(1), pp. 32–43.
- [6] Wróbel, K., Serkies, P., and Szabat, K., 2019, "Model Predictive Base Direct Speed Control of Induction Motor Drive—Continuous and Finite Set Approaches," *IECON Proc. (Industrial Electron. Conf.)*, **2019-Octob**, pp. 963–968.
- [7] Beltran-Carbajal, F., Tapia-Olvera, R., Valderrabano-Gonzalez, A., and Lopez-Garcia, I., 2021, "Adaptive Neuronal Induction Motor Control with an 84-pulse Voltage Source Converter," *Asian J. Control*, **23**(4), pp. 1603–1616.
- [8] Zheng, H., and Yang, S., 2019, "A Trajectory Tracking Control Strategy of 4WIS/4WID Electric Vehicle with Adaptation of Driving Conditions," *Appl. Sci.*, **9**(1).
- [9] Zhang, P., Du, Y., Habetler, T. G., and Lu, B., 2011, "A Survey of Condition Monitoring and Protection Methods for Medium-Voltage Induction Motors," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **47**(1), pp. 34–46.
- [10] Egerstedt, M. B., and Martin, C. F., 2004, "A Note on the Connection between Bezier Curves and Linear Optimal Control," *IEEE Trans. Automat. Contr.*, **49**(10), pp. 1728–1731.
- [11] Beltran-Carbajal, F., 2020, "A Harmonic Vibration Suppression Approach in Nonlinear Induction Motors," *Int. Trans. Electr. Energy Syst.*, **30**(11), pp. 1–19.
- [12] Haddoun, A., Benbouzid, M. E. H., Diallo, D., Abdessemed, R., Ghouili, J., and Srairi, K., 2007, "A Loss-Minimization DTC Scheme for EV Induction Motors," *IEEE Trans. Veh. Technol.*, **56**(1), pp. 81–88.





## Análisis de los productos de reacción en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> empleando nanomateriales de Zinc

JULIO C. ESPINOZA-TAPIA <sup>1\*</sup>, J. U. BALDERAS-AGUILAR <sup>1</sup>, E. BARRERA-CALVA <sup>2</sup>,  
J. ANTONIO COLÍN-LUNA <sup>3</sup>, I. HERNÁNDEZ-PÉREZ <sup>4</sup>, C. FALCONY-GUAJARDO <sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología, Departamento de Física, Cinvestav – IPN, Av. IPN No. 2508, Col. San Pedro Zacatenco, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, 07360, México

<sup>2</sup> Departamento de Ingeniería en Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, Ciudad de México, 09340, México

<sup>3</sup> Departamento de Energía, <sup>4</sup> Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco, Av. San Pablo No 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02200, México

Autor de Correspondencia: Julio C. Espinoza-Tapia (e-mail: julio.espinoza@cinvestav.mx).

**RESUMEN** La emisión excesiva de CO<sub>2</sub> por las actividades humanas ha modificado dramáticamente nuestro medio ambiente, y por este motivo se han investigado diversos procesos en la búsqueda de la reducción del CO<sub>2</sub>. Dentro de estos procesos, el uso de materiales fotocatalizadores ha demostrado un alto rendimiento en reacciones de reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>, y particularmente los nanomateriales a base de zinc han demostrado resultados eficientes; particularmente en las reacciones donde se involucran fotocatalizadores de óxidos de zinc a escala nanométrica, óxidos de zinc incorporados a soportes de materiales mesoporosos y por último empleando estructuras MOF's.

En el presente trabajo se realizó una revisión de los diferentes productos de reacción que se obtienen en reacciones de reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>, empleando diferentes nanomateriales de zinc (óxido de zinc nanométrico, óxido de zinc soportado en mesoporosos y MOF's a base de zinc). Procesos en los que se aprecia principalmente la formación CO, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>, como productos de la reacción; y este comportamiento se debe al material empleado y de la fuente donadora de los iones H<sup>+</sup>, de lo cual se han reportado principalmente trietanolamina, trietilamina o agua.

La información recopilada en este trabajo es de utilidad para optimizar la reacción de fotoreducción de CO<sub>2</sub> cuando se emplean fotocatalizadores a base de zinc, considerando los

ajustes pertinentes a los parámetros involucrados dentro de la reacción; tales como el tipo de fotocatalizador, tiempo de reacción y/o la fuente donadora de los iones H<sup>+</sup> empleada en el proceso, con lo que se mejore la eficiencia de reacción la reacción y se oriente a la formación de productos de valor agregado (CH<sub>4</sub> y CO principalmente).

**PALABRAS CLAVE:** Fotoreducción de CO<sub>2</sub>, Fotosíntesis Artificial, Fotocatálisis Heterogénea.

### INTRODUCCIÓN

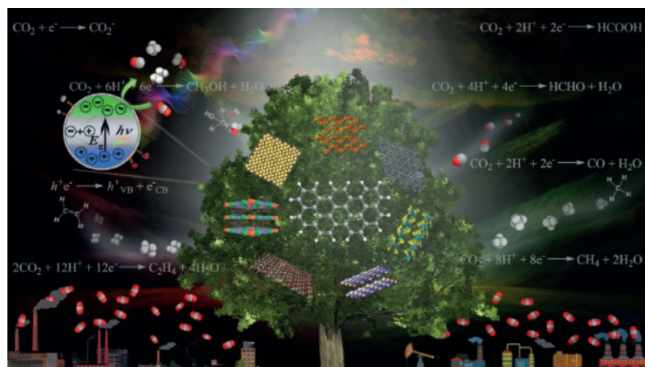
Hoy en día uno de los principales problemas a nivel mundial es la emisión excesiva de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) durante el proceso de combustión donde se emplean combustibles fósiles, lo que ha originado lo que hoy conocemos como calentamiento global. Y con base a reportes de inicios de 2020 se estima que el aumento en la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera ha aumentado alrededor de un 30% desde un nivel preindustrial de 280 ppm a unas 400 ppm en la actualidad y es posible alcanzar los 500 ppm en las próximas décadas, lo que provocaría un aumento medio de la temperatura de 1.9 °C. [1]

Ante esta problemática se pueden adoptar tres estrategias para mitigar la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera:



- Reducir el consumo de combustibles fósiles mediante una mayor eficiencia y un consumo responsable.
- Sustituir los combustibles fósiles por fuentes como el viento, las olas, el sol y la biomasa.
- Transformar el CO<sub>2</sub> acumulado en la atmósfera en productos de valor agregado.

A pesar de los intentos de reducir el uso de energía originada por hidrocarburos y aumentar el uso de los combustibles alternativos, es altamente probable que los combustibles fósiles continúen jugando un papel importante como fuente energética durante las próximas décadas. Por este motivo, los esfuerzos actuales se están centrando en el desarrollo de tecnologías efectivas para la captura y transformación del CO<sub>2</sub> [2-4]; en particular, un proceso que ofrece altas expectativas es la conversión fotocatalítica del CO<sub>2</sub> o también conocida como fotosíntesis artificial, el cual nos ofrece obtener combustibles (CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH e hidrocarburos mayores pesos moleculares) en grandes cantidades con una pureza satisfactoria, lo que a largo plazo nos permite contar con un enfoque prometedor para mejorar la escasez de energía y los efectos de invernadero [5-7].



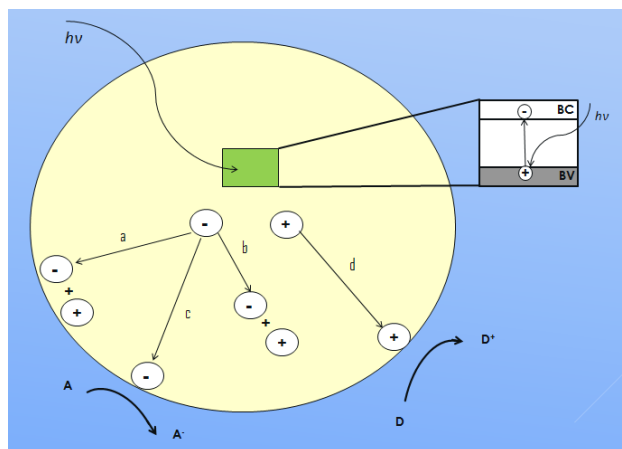
**FIGURA 1.** Esquema de la transformación de la molécula de CO<sub>2</sub> mediante reducción fotocatalítica [1].

En la Figura 1 se observa un esquema de la transformación de la molécula de CO<sub>2</sub> a productos de interés, empleando la reducción fotocatalítica.

## LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

En la actualidad los procesos fotocatalíticos son han demostrado ser una excelente alternativa para degradar y mineralizar compuestos orgánicos, y este proceso se fundamenta en la absorción (directa o indirecta) de radiación luminiscente en un material semiconductor, para posteriormente llevarse a cabo una transferencia electrónica

( $e^-$ ) de su banda de valencia (BV) y pasando a su banda de conducción (BC), generando la formación de huecos ( $h^+$ ); y dichas especies son altamente reactivas en un medio acuoso, propiciando reacciones de oxidación y reducción simultáneas de diversos compuestos orgánicos de elevada resistencia química, entre los que se reportan principalmente contaminantes como hidrocarburos, colorantes textiles, pesticidas y fármacos por mencionar algunos [8-10].



**FIGURA 2.** Esquema de las diversas etapas presentes en la fotocatalisis heterogénea [10].

En la Figura 2 es posible apreciar un esquema en el que se muestra el principio de la fotocatalisis heterogénea, en donde al incidir un haz luminoso (de longitud de onda adecuada) sobre la superficie de un material semiconductor, se propicia la formación de portadores de carga (par hueco-electrón) en el interior del fotocatalizador, los cuales se transfieren a la superficie del mismo (a) o también pueden generar recombinaciones antes de llegar a la superficie (b), posteriormente en la superficie los electrones interactúan con compuestos aceptores o receptores (A) de cargas negativas (c) generando la formación de radicales libres ( $A^-$ ), y por último los huecos interactúan (d) con los compuestos donadores de electrones (D) propiciando la obtención de radicales libres ( $D^+$ ) [10-12]. Este tipo de procesos se dividen en dos tipos dependiendo en donde ocurra la excitación inicial del proceso fotocatalítico, la reacción catalizada que es aquella en donde la radiación se realiza en las moléculas orgánicas (solución problema), y la reacción sensibilizada o sensitizada que es aquella que se produce mediante la radiación sobre el material fotocatalizador [13].

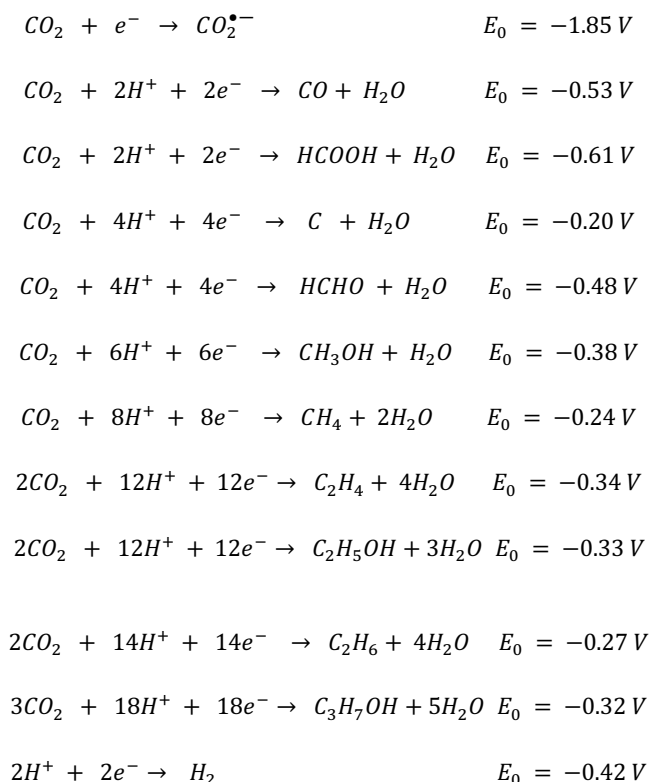
## LA REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE CO<sub>2</sub>

Durante la reacción fotocatalítica, la adsorción del CO<sub>2</sub> a la superficie del fotocatalizador, es el paso que nos permite el

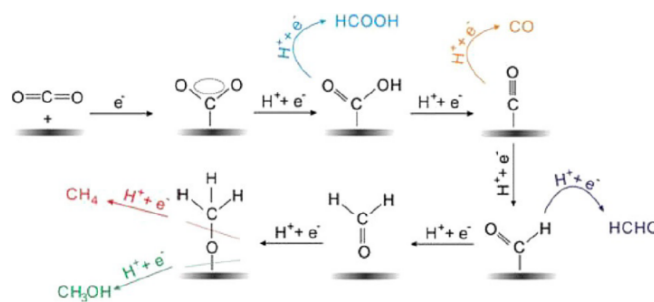


transformar molécula lineal a una estructura de nivel más bajo; si se toma en cuenta que la transferencia de un electrón al  $\text{CO}_2$  unido a la superficie del fotocatalizador nos origina una especie altamente reactiva  $\text{CO}_2^{\bullet-}$ ; sin embargo, este proceso requiere de un gasto energético elevado ( $-1.85 \text{ V}$ ) en comparación a la formación de otras especies donde se ven involucrados dos o más pares de electrones, además de que los electrones generados en por el salto de la banda de conducción a la banda de valencia no cuentan con la fuerza necesaria para facilitar la reducción por transferencia de un electrón [1].

Por tal motivo la manera más favorable de reducir el  $\text{CO}_2$  es a través de la transferencia de múltiples electrones asistida por protones ( $\text{H}^+$ ) para evitar la formación de  $\text{CO}_2^{\bullet-}$ . El potencial termodinámico necesario para la reducción de  $\text{CO}_2$  disminuye gradualmente cuando existe la transferencia simultanea de varios pares de electrones y protones a la molécula de  $\text{CO}_2$ . Y este tipo de reducción facilitada tiene una dependencia cinética de la concentración de protones disponibles en la solución; por lo que el fotocatalizador utilizado debe de proporcionar sitios activos en los que se transfieren electrones y al mismo tiempo se proporcionen protones [1, 15]. Dependiendo del número de electrones y protones transferidos, el  $\text{CO}_2$  puede reducirse a  $\text{CO}$ ,  $\text{HCHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , y  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , respectivamente, lo cual se puede observar en las ecuaciones siguientes:



Durante la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$ , el proceso requiere de diversas etapas: 1) la absorción del  $\text{CO}_2$  a la superficie del material semiconductor, 2) la reacción superficial entre las moléculas del  $\text{CO}_2$ , los electrones y los protones; y 3) la desorción de los productos obtenidos. Como es posible observar en las ecuaciones anteriores, se tienen involucrados 2-, 4-, 6-, 8-, o 12- electrones en el proceso [16].



**FIGURA 3.** Esquema de los pasos involucrados en el mecanismo de reacción en la fotoreducción de  $\text{CO}_2$  [16].

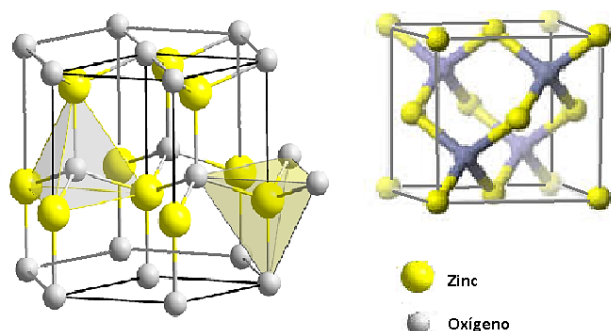
El nivel potencial de una banda de conducción de fotocatalizadores determina la posibilidad de generar un producto determinado. Para superar la cinética lenta y promover la reducción a un ritmo satisfactorio, el potencial de la CB debe ser significativamente más negativo que el potencial de reducción de  $\text{CO}_2$  [15, 16].

## LOS NANOMATERIALES DE ZINC

El óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) es un semiconductor que tiene una brecha de banda de  $3.37 \text{ eV}$  (transición directa) a temperatura ambiente; y genera una repulsión considerable entre sus nubes de carga, provocando que su estructura más estable sea la hexagonal, y por el estrecho de su brecha de energía prohibida el  $\text{ZnO}$  requiere de una emisión cercana a la región ultravioleta para presentar propiedades fotocatalíticas [17]. El  $\text{ZnO}$  al igual que el  $\text{TiO}_2$  es un compuesto que presenta polimorfismo es decir distintas fases, una de ellas es la estructura hexagonal conocida como wurtzita es la estructura más estable termodinámicamente (estructura más común presente en la naturaleza), y también presenta una fase cubica centrada en caras que se obtiene a temperatura superior a los  $550^\circ\text{C}$ , la cual es nombrada como blenda de zinc [18].

El óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) es un material interesante gracias a sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas; al igual que el  $\text{TiO}_2$ , las propiedades fotocatalíticas del  $\text{ZnO}$  dependen de

las características morfológicas del mismo, es decir de las caras expuestas de este semiconductor. En el caso de la estructura wurtzita, se encuentra la orientación [0001] que es la que presenta las mayores propiedades fotocatalíticas de este compuesto; y en el caso de la fase blenda de zinc, la orientación [111] es la orientación que presenta las mejores propiedades fotocatalíticas [17, 18].



**FIGURA 4.** Representación de la estructura hexagonal (izq.) y cubica (der.) del ZnO [17].

Como se mencionó previamente la fase wurtzita es la forma predominante en la que se encuentra en la naturaleza, pero mediante diferentes métodos de síntesis el ZnO puede dar lugar a la formación de estructuras con morfologías específicas, como son las nanopartículas, nanovarillas, nanofibras, nanotetraedros, entre otras formas; lo cual cambia notablemente las propiedades óptico-luminiscentes de este compuesto, esto gracias a que los materiales a escalas nanométricas presentan una disminución en su tamaño, lo cual genera un mayor número de caras expuestas (incremento del área específica) lo que modifica sus propiedades químicas y de igual manera se tiene una disminución de los niveles energéticos que se atribuyen a efectos de confinamiento cuántico [19].

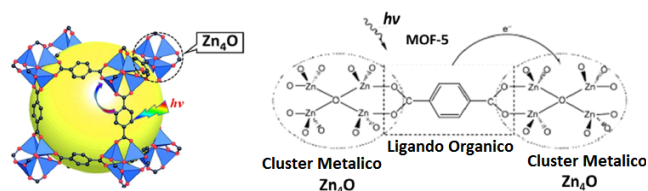
Los nanomateriales en base de Zinc son empleados como co-catalizadores en sistemas de reducción de  $\text{CO}_2$ , en los que desarrollan la función de alternativa a los metales nobles debido a su abundancia y buena estabilidad a la irradiación de luz, por lo que se consideran sistemas libres de metales nobles [20].

## LOS MOF's DE ZINC

Los Metal Organic Frameworks o MOF's son una nueva familia de materiales cristalinos porosos caracterizados por la combinación de un ion metálico con un ligando orgánico mediante enlaces de coordinación para dar forma a construcciones uni- (cadena), bi- (capa) o tridimensionales

(estructuras), otra manera de conocer a los MOF's es como polímeros de coordinación, esto debido a que al ser comparados con los compuestos inorgánicos se consideran especies poliméricas por sus conexiones mediante ligandos orgánicos a través de enlaces de coordinación [21, 22].

Los MOF's son materiales de estructura híbrida inorgánica- orgánica formados de dos componentes principales: un ion metálico o un grupo de iones (clústers) y una molécula orgánica (enlazador o ligando) que está coordinada con el componente metálico, capaces de crear estructuras ordenadas con alta porosidad y elevada superficie específica; en donde los ligandos orgánicos actúan como "amortiguadores" o puentes para los centros metálicos considerados como unidades secundarias de construcción (SBU's por sus siglas en inglés), los cuales a su vez interactúan como "articulaciones" en la arquitectura del MOF resultante [20]. Los ligandos son típicamente orgánicos di-, tri-, o ligandos tetradentados tales como BDC (benceno dicarboxilato) y BTC (benceno tricarboxilato); y con respecto a los componentes de los MOF's, los iones metálicos más utilizados son el  $\text{Zn}^{2+}$  y el  $\text{Cu}^{2+}$ , si bien también se utilizan otros metales de transición o lantánidos [22, 23]. Una de las estructuras MOF's más estudiadas actualmente es el MOF-5, que está constituido por un cúmulo de  $\text{Zn}_4\text{O}$  en el que hay un átomo de oxígeno central conectado a 4 átomos de Zn (Figura 5), y se estudiado ampliamente por su actividad fotocatalítica; particularmente cuando es utilizado en procesos donde el fotocatalizador es sensibilizado en su ligando orgánico cuando su molécula es irradiada con una longitud de onda de 350 nm [24].

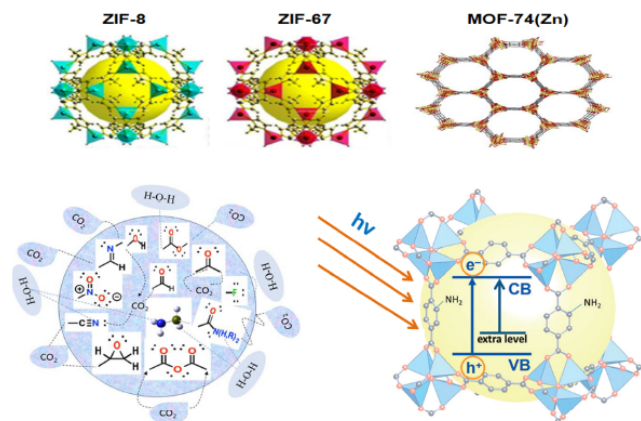


**FIGURA 5.** Representación de la estructura de la MOF-5 y el efecto de la sensibilización del material en un proceso fotocatalítico [24].

Uno de los primeros pasos en los sistemas fotocatalíticos es la captación de la luz por parte de un cromóforo, es decir debe absorber y convertir suficientemente la energía irradiada en un estado excitado que pueda transferir un electrón a un receptor para la creación de un par hueco-electrón, generando la fuerza motriz termodinámica necesaria para las reacciones químicas deseadas [25]. En los casos en los que los MOF's funcionan como agentes sensibilizadores, los ligandos orgánicos sirven de antena para captar la luz y sensibilizar los nodos metálicos, aplicándose procesos de transferencia de energía como la

transferencia localizada del ligando al clúster metálico (LMCT) o la transición del clúster al ligando (MLCT) [26].

Dentro de la gama de los materiales porosos a base de Zinc se encuentran los tipos ZIF (Zeolitic Imidazolate Framework), por ejemplo, los ZIF-7, ZIF-8, ZIF-9, ZIF-11, ZIF-67 y ZIF-68; en los cuales el ligando desarrolla el papel de agente sensibilizador, en el cual se capta la luz irradiada y realiza una transferencia de tipo LMCT, efecto que se puede observar en la Figura 6 siguiente [27]:



**FIGURA 6.** Esquema que ilustra los tipos más comunes de MOFs basados en Zn, y esquema del efecto ligando al disminuir la brecha de banda [27, 28].

En la Figura 6 se observa el esquema donde se representa el efecto del -NH<sub>2</sub> del ligando que ofrece una adición de un nivel de energía adicional al de banda de los MOFs que disminuye la brecha de banda con respecto a los materiales semiconductores convencionales empleados en procesos fotocatalíticos [28].

Comparados con los fotocatalizadores convencionales basados en semiconductores, los MOF's muestran un amplio espectro de absorción UV-visible con un borde de absorción que cae en el típico rango de separación de bandas de los semiconductores. Como se mencionó previamente la absorción en estos materiales es atribuida a una transferencia de carga localizada LMCT o la transición MLCT. Mediante la sintonización de los nodos metálicos y los enlazadores orgánicos, la transferencia de carga y la absorción de luz pueden modificarse para diseñar fotocatalizadores eficaces basados en MOF [1, 16].

## PRODUCTOS DE LA FOTOREDUCCIÓN DE CO<sub>2</sub>

Como se mencionó previamente, el proceso de fotoreducción tiene una dependencia importante con la

presencia de protones (H<sup>+</sup>), motivo por el cual diversas investigaciones se han realizado las reacciones empleando Trietanolamina (TEOA) y Trietilamina (TEA), acompañado de iluminación dentro de la región visible; lo que ha mostrado la obtención de HCOOH y CO como productos principales [16].

Dentro de un proceso de reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>, el rendimiento de los fotocatalizadores es determinado por las tasas de formación de productos con unidades de μmol/h o μmol/hg [27]. La frecuencia de rotación (TOF) y el número de rotación (TON), son parámetros utilizados para cuantificar el rendimiento de los fotocatalizadores empleados; en el caso del TON se determina mediante el número de moles de sustrato que un mol de fotocatalizador podría convertir en un período de tiempo, como se puede apreciar en la ecuación siguiente:

$$TON = n/n_{catalizador}$$

En donde  $n$  es el número de moles del producto en un período de tiempo, y  $n_{catalizador}$  es el número de moles del catalizador. Adicionalmente el TOF suele calcularse sobre la base de la superficie específica de un fotocatalizador o el número de sitios activos de un fotocatalizador, como se muestra en la ecuación siguiente

$$TOF = n/t n_{catalizador}$$

En donde  $n$  es el número de moles del producto específico,  $n_{catalizador}$  es el número de sitios activos en un catalizador y  $t$  es el tiempo de reacción.

Dentro de los nanomateriales de ZnO empleados como fotocatalizadores se observa que la longitud de onda necesaria para realizar la formación del par hueco-electrón se encuentra dentro de la región UV (entre los 350 a los 385 nm) [17, 24]; mientras tanto al utilizar al soportar el ZnO en materiales mesoporosos como el SBA-15 se observa un incremento en el número de sitios activos, esto debido al efecto del soporte [29], pero no modifica al tipo de longitud de onda necesaria para tener actividad fotocatalítica (alrededor de los 360 nm) [30]. El manejar longitudes de onda dentro de la región UV muestra como consecuencia el requerimiento de una elevada fuente energética para activar al fotocatalizador, y adicionalmente ofrece una escasa generación de pares de electrones por sitio activo, lo que ocasiona una cinética orientada a la obtención de CO como producto principal [31].

En comparación los materiales MOF's a base de Zinc muestran un comportamiento distinto en los productos obtenidos durante la fotoreducción de CO<sub>2</sub>, donde se muestran



CH<sub>4</sub> o H<sub>2</sub> como productos de la reacción adicionalmente del CO; esto debido a la presencia del ligando que ofrece una transferencia LMCT y poder ser activador con longitudes de onda mayores a los 400 nm [32, 33]. Adicionalmente Se han mostrado MOF's con incorporaciones de otros compuestos como metales nobles (Pt) o moléculas orgánicas (porfirina) se han obtenido buenos resultados empleando vapor de agua como fuente donadora de protones, adicionalmente de reportar la formación de otros productos de reacción (CH<sub>3</sub>OH o HCOOH) en menor proporción que los antes mencionados [34, 35].

**TABLA 1.** Productos de la fotoreducción de CO<sub>2</sub> empleando fotocatalizadores en base de Zinc.

En la Tabla 1 anterior se muestran algunos de los productos resultantes al utilizar nanomateriales de Zinc en el proceso de fotoreducción de CO<sub>2</sub>; en donde MEA es Monoetanolamina y TEOA es Trietanolamina, especies que cumplen la función de donadores de protones (H<sup>+</sup>) en el medio de reacción. Los productos de reacción que se obtienen al utilizar fotocatalizadores de MOF's, se ven beneficiados por la generación simultánea de diversos pares de electrones en los sitios activos, que permiten la formación de productos que requieren de la presencia de 8e<sup>-</sup> (como es el caso del CH<sub>4</sub>); adicionalmente la formación de los pares de electrones en un medio rico de protones (como es el TEOA) propicia de manera paralela la formación de H<sub>2</sub> gaseoso.

Referencia	Donador	Fotocatalizador	Producto	Obtención
[31]	MEA	ZnO	CO	14.8 µmol/g
			CH <sub>4</sub>	2.1 µmol/g
[34]	H <sub>2</sub> O	Zn/PMOF	CH <sub>4</sub>	8.7 µmol/gh
		ZnO	CH <sub>4</sub>	1.9 µmol/gh
[32]	TEOA	MOF-5	CO	687 nmol
			H <sub>2</sub>	15.6 nmol
[35]	H <sub>2</sub> O	MOF-74	CO	7.42 µmol/g
		Pt-MOF-74	CH <sub>4</sub>	9.04 µmol/gh
[33]	H <sub>2</sub> O	MOF-74	CH <sub>4</sub>	4 µmol/gh

## CONCLUSIONES

Como es posible apreciar la fotoreducción de CO<sub>2</sub> esta condicionada a la presencia de protones (H<sup>+</sup>) en el medio de reacción, motivo por lo cual diversos trabajos han recurrido a especies donadoras como son el caso particular de TEOA o el TEA en medios acuosos; adicionalmente este requerimiento

ha sido trabajando empleando H<sub>2</sub>O en forma gaseosa, que dentro del proceso fotocatalítico se espera la disociación de la molécula para contar con los protones necesarios para la fotoreducción. Otra manera de trabajar en el sistema de reacción para evitar esta limitante es manejar un sistema acuoso en el que se modifique el pH del medio, con la incorporación de algún ácido (por ejemplo, HCl o HNO<sub>3</sub>) que sea la especie donadora de protones en el medio y favorezca la formación de los productos deseados.

Adicionalmente el utilizar nanomateriales que trabajen dentro del rango UV del espectro electromagnético (como el ZnO o el Zn-SBA-15) nos limita la formación de pares de electrones; condición que orienta la formación de productos que 2e<sup>-</sup> como es el caso del CO o HCOOH, por lo que es recomendable el utilizar fotocatalizadores que se activen con longitudes de onda dentro de la región visible (como los MOF's de Zinc); que propician la formación de un mayor número de pares de electrones y benefician las formación de nuevos productos de reacción.

El contar con un ligando orgánico dentro de la estructura de los materiales MOF's de Zinc facilita la transferencia electrónica generada por la absorción de la luz irradiada al material, adicionalmente la incorporación de una molécula orgánica (como la porfirina) o la incorporación de un metal noble (como es el Pt) ofrece una disminución en la brecha de banda; lo que favorece la formación de pares hueco-electrón.

Una de las consideraciones a tener en cuenta, es que algunas estructuras MOF's pierden su estructura cristalina cuando son utilizados en medios de reacción adversos (como son medios ácidos); y por ese motivo se han manejado especies donadoras de protones el TEOA y TEA, que normalmente son moléculas empleadas dentro de los diversos métodos de síntesis de los materiales MOF's y por ese motivo se espera mantengan su estructura cristalina durante el proceso de fotoreducción de CO<sub>2</sub>. Una alternativa a esta condición es el proponer sistemas de medio ácido, donde los nanomateriales de MOF's de Zinc empleados sean resistentes al medio por tener una forma de películas delgadas; que garantice su efecto como material fotocatalizador y al mismo tiempo tenga la resistencia necesaria al medio de reacción.

## AGRADECIMIENTOS

El autor Julio C. Espinoza agradece al CONACyT por la beca brindada para sus estudios de Doctorado.

## REFERENCIAS







- [1]. Sun Z., Talreja N., Tao H., Texter J., Muhler M., Strunk J., Chen J., “*Catalysis of Carbon Dioxide Photoreduction on Nanosheets: Fundamentals and Challenges*”, *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, No. 57, pp. 7610–7627. DOI: 10.1002/anie.201710509
- [2]. Ampo M., “Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on highly dispersed Ti–oxide catalysts as a model of artificial photosynthesis”. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 1, 2013, 10–13.
- [3]. Izumi Y., “Recent advances in the photocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels with water and/or hydrogen using solar energy and beyond”. *Coordination Chemistry Reviews*, 257, 2013, 171–186.
- [4]. Sekar N., Ramasamy R. P., “Recent advances in photosynthetic energy conversion”, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 22 (2015) 19–33
- [5]. Crake A., Christoforidis K. C., Kafizas A., Zafeiratos S., Petit C., “CO<sub>2</sub> capture and photocatalytic reduction using bifunctional TiO<sub>2</sub>/MOF nanocomposites under UV–Vis irradiation”, *Applied Catalysis B: Environmental* 210 (2017) 131–140.
- [6]. Almomani F., Bhosale R., Khraisheh M., Kumar A., Tawalbeh M., “Photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O to useful fuels by nanostructured composite catalysis”, *Applied Surface Science* 483 (2019) 363–372.
- [7]. Tu W., Zhou Y., Zou Z., “Photocatalytic Conversion of CO<sub>2</sub> into Renewable Hydrocarbon Fuels: State-of-the-Art Accomplishment, Challenges, and Prospects”, *Adv. Mater.* 2014, 26, 4607–4626.
- [8]. Claude D., “Catalytic wastewater treatment: Oxidation and reduction processes. Recent studies on chlorophenols”, *Catalysis Today* 297, 2017, pp. 324–334.
- [9]. Borges M. E., Sierra M., Cuevas E., García R. D., Esparza P., “Photocatalysis with solar Energy: Sunlight–responsive photocatalyst base on TiO<sub>2</sub> loaded on a natural material for wastewater treatment”. *Journal of Solar Energy* 135, 2016, pp. 527–535.
- [10]. Prihod'ko R. V., Soboleva Nely M., “Photocatalysis: Oxidative Processes in Water Treatment”, *Journal of Chemistry Volume* 2013, Article ID 168701, 2013, pp. 1–8.
- [11]. Durán Álvarez J. C., Avella E., Ramírez Zamora R. M., Zanella R., “Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using mono–(Au, Ag and Cu) and bi–(Au–Ag and Au–Cu) metallic nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub> under UV–C and simulated sunlight”, *Catalysis Today* 266, 2016, pp. 175–187.
- [12]. Hernández-Gordillo A. Mendoza-Damián G., Gomez R., “Blue photodecomposition of hydrazine in aqueous solution for H<sub>2</sub> production by using CdS photocatalyst”, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology No 91* 2016 p 2179–2184
- [13]. Oros Ruiz S., Zanella R., López R., Hernández Gordillo A., Gómez R., “Photocatalytic hydrogen production by water/methanol decomposition using Au/TiO<sub>2</sub> prepared by deposition–precipitation with urea”, *Journal of Hazardous Materials* 263P, 2013, pp. 2–10.
- [14]. Kondratenko E. V., Mul G., Baltrusaitis J., Larrazábal G. O., Pérez-Ramírez J., “Status and perspectives of CO<sub>2</sub> conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes”, *Energy Environ. Sci.*, 2013, 6, 3112.
- [15]. Zhang H., Li J., Tan Q., Lu L., Wang Z., Wu G., “Metal–Organic Frameworks and Their Derived Materials as Electrocatalysts and Photocatalysts for CO<sub>2</sub> Reduction: Progress, Challenges, and Perspectives”, *Chem. Eur. J.* 2018, 24, 18137 – 18157.
- [16]. Zhang L., Zhao Z. J., Gong J., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 11326 – 11353; *Angew. Chem.* 2017, 129, 11482–11511
- [17]. 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.
- [18]. Pal U., Garcia Serrano J., Santiago P., Xiong Gang, Ucer K. B., Williams R. T., “Synthesis and optical properties of ZnO nanostructures with different morphologies”, *Optical Materials No. 29*, 2006, 65–69.







- [19]. Gaurav Modi, "Zinc oxide tetrapod: a morphology with multifunctional applications", *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, No. 6, 2015, 033002 (8 pp).  
doi: 10.1088/2043-6262/6/3/033002
- [20]. Y. Kou, Y. Nabetani, D. Masui, T. Shimada, S. Takagi, H. Tachibana, H. Inoue, "Direct detection of key reaction intermediates in photochemical CO<sub>2</sub> reduction sensitized by a rhenium bipyridine complex", *J. Am. Chem. Soc.* 136 (16) (2014) 6021–6030.
- [21]. Yaghi O. M., Li G., Li H., "Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework", *Nature* 378, 1995, pp. 703–706.
- [22]. Rowsell J. L. C., Yaghi O. M., "Metal–organic frameworks: a new class of porous materials", *Microporous and Mesoporous Materials* 73, 2004, pp. 3–14.
- [23]. Huski I., Pekov I. V., Krivovichev S. V., Fri T., "Minerals with metal–organic framework structures", *Science Advance* 2016, 2, e1600621, pp. 1–7.
- [24]. Huabin Zhang, Guigao Liu, Li Shi, Huimin Liu, Tao Wang, Jinhua Ye, "Engineering coordination polymers for photocatalysis", *Nano Energy* (2016) 22, 149–168.
- [25]. So M. C., Wiederrecht G. P., Mondloch J. E., Hupp J. T., Farha O. K., "Metal–organic framework materials for light-harvesting and energy transfer", *Chemical Communications*, 2015, 51, 3501–3510.
- [26]. Zhang H., Zhou L., Wei J., Li Z., Lin p., Du S., "Highly luminescent and thermostable lanthanide-carboxylate framework materials with helical configurations", *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22, 21210–21217.
- [27]. Jinghua Wu, Yang Huang, Wen Ye, Yanguang Li, "CO<sub>2</sub> Reduction: From the Electrochemical to Photochemical Approach", *Advanced Science*, 2017 Sep 12; 4 (11), 1700194.  
doi: 10.1002/adv.201700194.
- [28]. Dhakshinamoorthy A., Asiri A. M., García H., "Metal–Organic Framework (MOF) Compounds: Photocatalysts for Redox Reactions and Solar Fuel Production", *Angewandte Chemie Int. Ed.* 2016, 55, 5414 – 5445.
- [29]. Min L., Wei N., Hai-chuan Y., Hai-hui H., Wen-gu G., "Effect of additive on CuO–ZnO/SBA–15 catalytic performance of CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol", *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2019, 47(10): 1214–1225.
- [30]. Dai P., Zhang L., Zhang G., Li G., Sun Z., Liu X., Wu M., "Characterization and photocatalytic activity of (ZnO–CuO)/SBA–15 nanocomposites synthesized by two-solvent method", *Materials Research Bulletin*, Volume 56, August 2014, Pages 119–124.
- [31]. Liao Y., Hu Z., Gu Q., Xue C., "Amine-Functionalized ZnO Nanosheets for Efficient CO<sub>2</sub> Capture and Photoreduction", *Molecules* 2015, 20(10), 18847–18855; <https://doi.org/10.3390/molecules201018847>
- [32]. Ye L., Gao Y., Cao S., Chen H., Yao Y., Hou J., Sun L., "Assembly of highly efficient photocatalytic CO<sub>2</sub> conversion systems with ultrathin two-dimensional metal–organic framework nanosheets", *Applied Catalysis B: Environmental* 227 (2018) 54–60
- [33]. Cabrero-Antonino M., Remiro-Buenamañana S., Souto M., García-Valdivia A. A., Choquesillo-Lazarte D., Navalon S., Rodríguez Diéguez A., Minguez Espallargas G., Garcia H., "Design of cost-efficient and photocatalytically active Zn-based MOFs decorated with Cu<sub>2</sub>O nanoparticles for CO<sub>2</sub> methanation", *Chemical Communications*, 2019, DOI: 10.1039/C9CC04446A.
- [34]. Sadeghi N., Sharifnia S., Sheikh Arabi M., "A porphyrin-based metal organic framework for high rate photoreduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> in gas phase", *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* Volume 16, December 2016, Pages 450–457.
- [35]. Han Y., Xu h., Su Y., Zhen-liang X., Wang K., Wang W., "Noble metal (Pt, Au@Pd) nanoparticles supported on metal organic framework (MOF-74) nanoshuttles as high-selectivity CO<sub>2</sub> conversion catalysts", *Journal of Catalysis*, Volume 370, February 2019, Pages 70–78.





## Producción de Hidrogeno por Reformado con vapor de Etanol con regeneración cíclica

J. L. CONTRERAS<sup>1\*</sup>, A. HERNÁNDEZ<sup>1</sup>, B. ZEIFERT<sup>2</sup>, J. SALMONES<sup>2</sup>, T. VÁZQUEZ<sup>2</sup>, D. ANGELES<sup>1</sup>, G. A. FUENTES<sup>3</sup>, L. NUNO<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Av. Sn. Pablo 180, Col. Reynosa, Ciudad de México, C. P. 02200, México.

<sup>2</sup> ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, UPALM, Zacatenco, México City, 07738, México.

<sup>3</sup> Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, CBI-IPH, Ciudad de México, 09340, México

\*jlcl@aze.uam.mx- e-mail: Autor de Correspondencia: Jose Luis Contreras

“Este trabajo fue financiado por la Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco.

**RESUMEN** Catalizadores bimetalicos de Ni-Co/ex-hidrotalcita estabilizados con óxidos de tungsteno (WOx) se han investigado en la reacción de reformado con vapor de etanol (ESR) para producir H<sub>2</sub>. Se encontró que el catalizador con una relación atómica Ni/Co de 2.22 resultó ser la mejor en conversión y selectividad a la producción de H<sub>2</sub>. Este catalizador mostró el mayor número de partículas pequeñas (<50 nm) en comparación con los catalizadores monometalicos de Ni y Co. El NiO se redujo completamente a Ni metálico y el Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se redujo parcialmente de CoO a Co. Las partículas de Co y Ni metálico fueron soportadas en exhidrotalcitas compuestas por MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estabilizados con pequeñas cantidades de WOx (0.5% W). Los catalizadores de Ni-Co, Ni y Co demostraron ser estables en la reacción ESR con regeneración “in situ” en funcionamiento cíclico a 600°C en un periodo de 12 h. Se propone un proceso de reacción y de separación de los productos de reacción principalmente compuestos de H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO y CH<sub>4</sub>, utilizando condensadores y adsorberes de lecho fijo para la eliminación de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO.

**PALABRAS CLAVE:** Hidrogeno, Ni-Co-Hidrotalcita-WOx, Catalizadores, Reformado de etanol.

### 1. INTRODUCCION

Para la producción de H<sub>2</sub>, el bioetanol tiene varias ventajas como materia prima, ya que se puede almacenar más

fácilmente que otros combustibles sin un riesgo significativo de manipulación y pueden obtenerse en grandes cantidades a partir de biomasa [1]. Los catalizadores para producir H<sub>2</sub> por reformado con vapor de etanol (ESR), deben mostrar un alto rendimiento o selectividad a H<sub>2</sub>, alta estabilidad térmica, baja producción de coque, baja producción de CO y ser económico [2]. Varios estudios han demostrado que los catalizadores con metales nobles como Rh, Ir, Pt, Pd y Ru [3,4], así como de bajo costo metales como Co [5-7], Ni [8] o materiales bimetalicos [9-11] son activos en la reacción ESR. En el caso de los metales no nobles más atractivos por su actividad y precio, Ni y Co han sido elegidos, así como sus bimetalicos Ni-Co. Este estudio tiene como objetivo comparar el desempeño catalítico de catalizadores bimetalicos de Ni, Co y Ni-Co preparados con exhidrotalcitas promovido con óxidos de tungsteno (WOx) en la producción de H<sub>2</sub> por ESR. WOx actúa como agente estabilizador de soporte ya sea sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [12-14] o sobre ex-hidrotalcitas. Este aspecto se vuelve más importante debido tanto a la reacción ESR pero especialmente en el proceso de activación o combustión de carbono, (con aire o mezclas de gas inerte más O<sub>2</sub>) que se produce en altas temperaturas. Nuestro grupo ha investigado el efecto de la estabilidad térmica, que producen WOx cuando se integran en la red cristalina de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o exhidrotalcitas. En el primer caso, la adición de cantidades tan bajas como 0,5% en peso W a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inhiben la disminución del área específica de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cuando se calcina de 650 a 950°C [3].

### 2. PARTE EXPERIMENTAL





## 2.1. Preparación de catalizadores

El soporte de hidrotalcita (HTd) se preparó mediante coprecipitación usando dos soluciones salinas como precursores. Primero, en un reactor agitado se mezcló una solución de  $Mg(NO_3)_2$  y  $Al_2(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (JT Baker) con una relación molar de  $Mg^{2+} / Al^{3+}$  de 1.6 : 1 y una segunda solución de  $Na_2CO_3$  (5%) y NaOH (pH = 10) (Carlo Erba) también se preparó. Estas dos soluciones se añadieron simultáneamente, gota a gota, a un tercer reactor agitado utilizando agua como disolvente (60 gotas / min) a 60°C manteniendo constante esta temperatura. En esta etapa se añadió una solución de  $(NH_4)_{12}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$ , (Aldrich) para obtener 0.5% en peso en el catalizador final.

El catalizador de Ni con 10% en peso (Ni-10) se preparó añadiendo Ni  $(NO_3)_2$  (Aldrich) durante la coprecipitación de la hidrotalcita. También se prepararon catalizadores monometálicos de Co con 18% en peso (Co-18) añadiendo  $Co(NO_3)_2$  (Aldrich). Los catalizadores bimetalicos de Ni-Co se prepararon (Tabla 1) con las siguientes relaciones atómicas: 2,22 (NiCo-1), 0,836 (NiCo-2), 0,371 (NiCo-3) y 0,139 (NiCo-4). La suspensión final en el reactor se mantuvo a 70°C y un pH de 11 con agitación durante 18 h. El sólido precipitado se lavó, se secó a 110°C durante 18 h y se calcinó a 450 °C durante 5 h.

## 2.2.- Caracterización de catalizadores.

La difracción de rayos-X (XRD) de las muestras calcinadas a 450°C se obtuvo en un difractómetro Rigaku (Phillips X'pert) equipado con un tubo de ánodo de Cu (30kV, 20mA) utilizando radiación  $CuK\alpha$ . Los patrones de XRD se realizaron utilizando ángulos de  $2\theta$  de 10 a 70 °, con un tamaño de paso de 0,02 ° y un tiempo de recuento de 2 s. La identificación de las diferentes fases cristalinas (después y antes de la calcinación) se realizó mediante comparación con las correspondientes tarjetas de datos de difracción JCPDS (archivo: 70-2151).

Las mediciones de las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a -196 ° C (77K) se llevaron a cabo en un equipo ASAP-2000 (Micromeritics). Las muestras se desgasificaron previamente a 300 ° C durante 3 h al vacío de  $1 \times 10^{-3}$  Torr. Los valores de la superficie se obtuvieron mediante la aplicación de la ecuación BET. El volumen de microporos de las muestras se calculó mediante el método t-plot. El cálculo del tamaño de poro se realizó aplicando el modelo BJH a la rama de desorción de la isoterma, asumiendo geometría de poro cilíndrico.

## 2.3.- Evaluación Catalítica

La reacción catalítica se realizó en un reactor diferencial de lecho fijo de acero inoxidable cargado con 0.5 g del catalizador que tenía un diámetro medio de partícula de 0,147 mm (US Mesh 100). Para evitar la presencia de efectos difusionales durante la evaluación de los catalizadores, utilizamos un flujo de 60  $cm^3/min$ . La alimentación de los reactivos consistió en etanol (J.T.Baker), agua y  $N_2$  (Infra-Air Products) en fase gaseosa y se utilizó una velocidad espacial GHSV de 1045  $h^{-1}$ . La mezcla de  $H_2O$  y etanol tenía una relación molar de 4/1 en presencia de una corriente de  $N_2$  usando dos saturadores. Los catalizadores se activaron a 550°C ( $\pm 1^\circ C$ ) usando un flujo de  $H_2$  durante 2 h. Después de este paso, se introdujo un flujo de  $N_2$  (30  $cm^3/min$ ) para eliminar el gas restante dentro del reactor.

Después de la etapa de activación, se estudiaron cuatro temperaturas de reacción: 450, 500, 550 y 600°C. Cada catalizador se mantuvo a la temperatura de reacción durante 30 min para realizar tres análisis cromatográficos. Cada análisis de los reactivos y los productos de reacción se llevó a cabo en línea mediante cromatografía de gases.

Las muestras se dividieron en dos porciones utilizando una válvula de inyección electrónica para obtener una cuantificación completa de los productos de reacción. Se identificaron  $H_2$ , CO,  $CO_2$  y  $CH_4$  utilizando un detector de conductividad térmica (TCD) con una columna de gel de sílice de grado 12 de malla 60/80 (18' x 1/8") en un cromatógrafo Gow-Mac Modelo 550. Etanol, El acetaldehído y el etileno se analizaron en un cromatógrafo (Varian modelo 3800) utilizando una columna capilar (Varian, VF-1ms, 15 m. 0,25 mm, 0,25  $\mu m$ ) y un detector de ionización de llama (FID). La fracción molar de cada producto de reacción se calculó sin tener en cuenta ni el agua ni el  $N_2$ . Se determinaron tanto la conversión como la selectividad para cada catalizador y la temperatura de reacción.

Tabla 1. Composición de catalizadores de Ni y Co así como determinación del área BET.

Catalyst	Ni wt%	Co wt%	Relacion Atom. Ni/Co	$A_{BET}$ [ $m^2/g$ ]
HT <sup>a</sup>	0	0	0	226
Ni-10	10	0	-	152
Co-18	0	18	-	220
NiCo-1	10	4.5	2.230	200
NiCo-2	7.5	9	0.836	160
NiCo-3	5	13.5	0.372	117



NiCo-4	2.5	18	0.139	142
--------	-----	----	-------	-----

<sup>a</sup> Hidrotalcita sin metales.

## 3. RESULTADOS

### 3.1. Difraccion de rayos X.

Se analizaron la hidrotalcita después de la calcinación a 450 ° C (HT) (Figura 1 a) y los correspondientes catalizadores de Ni y Co (Figura 1(b-g)), y se detectaron los siguientes compuestos: Periclase MgO ( $2\theta = 43, 62, 7$ ), espinela de  $MgAl_2O_4$  ( $2\theta = 31, 5, 37, 45, 59$  y  $65^\circ$ ),  $\kappa-Al_2O_3$  ( $2\theta = 34, 5$  y  $67^\circ$ ). Además de los compuestos anteriores, se encontraron dos de los picos restantes de la hidrotalcita ( $2\theta = 11, 5$  y  $62^\circ$ ).

En el caso de la XRD de los catalizadores de hidrotalcita de Ni y Co después de la calcinación a 450 ° C (Figura 1b y 1c), los patrones de XRD mostraron que la intensidad de los reflejos de hidrotalcita bien definidos desapareció y la red estratificada de LDH fue destruida y se formaron varios componentes amorfos. Nuevamente, se ubicaron tres bandas anchas a  $36, 5, 44$  y  $62, 5^\circ$  que se correspondían con la formación de espinelas de  $CoCo_3O_4$  (JCPDS: 80-1545), MgO periclase (045-0946), espinela de Mg ( $MgAl_2O_4$ ) (003-0897), NiO Bunsenita (78-429) y  $\kappa-Al_2O_3$ .

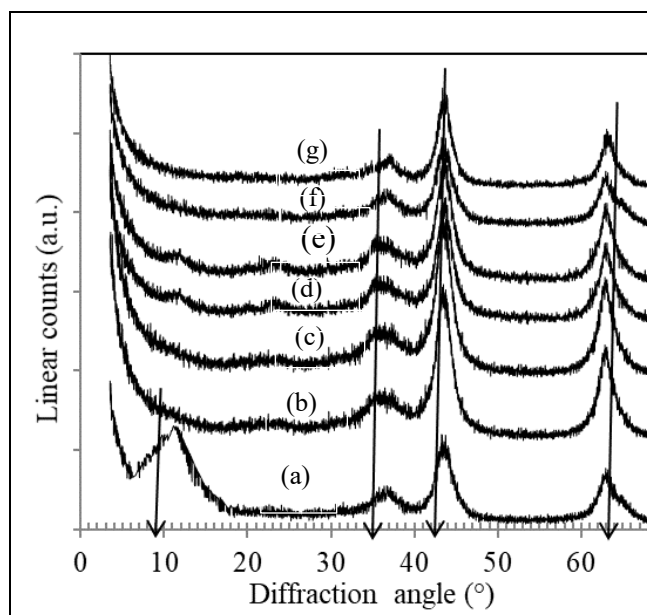


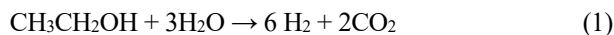
Figura 1. XRD de las muestras de hidrotalcita de Ni y Co secadas a 110 ° C. a) Hidrotalcita seca (HTd) y catalizadores secos: b) Ni-10, c) Co-18, d) NiCo-1, e) NiCo-2, f) NiCo-3 y g) NiCo-4.

El pico ubicado a  $11^\circ$  no apareció, y este hecho sugirió que la presencia de Ni y Co en la red cristalina de la hidrotalcita favoreció la eliminación del pico de hidrotalcita ( $a\ 2\theta = 11^\circ$ ) y podría significar la transformación completa del red de hidrotalcita hacia la formación de óxidos amorfos.

También se ha reportado, la formación de espinelas de  $Co_3O_4$  y MgO [15]. Se observó la presencia de espinelas de  $Co_3O_4$  en todas las muestras que contenían Co (Figura 1c). Se encontró que al aumentar la concentración de Co en las muestras de NiCo-1 a NiCo-4 (Figura 1d a 1g), la intensidad de la reflexión localizada en  $2\theta = 42^\circ$  atribuida a MgO (periclase) disminuyó.

### 3.2. Actividad catalítica

Los catalizadores Ni-10, Co-18 y Ni-Co-ex-hidrotalcita (NiCo-1 a NiCo-4) fueron activos en la ESR a medida que avanzaba el equilibrio termodinámico.

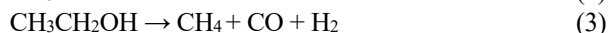


El estudio termodinámico ha mostrado que las conversiones al equilibrio de etanol estaban entre 99,99% y 100% cuando las temperaturas de reacción estaban entre 450 ° C y 600 ° C respectivamente.

En investigaciones anteriores, habíamos encontrado  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ , CO y bajas concentraciones de eteno ( $C_2H_4$ ) y acetaldehído ( $CH_3CHO$ ), en catalizadores de Co-ex-hidrotalcita con óxidos de tungsteno  $WO_x$  (menos de 3% en peso) cuando el Co fue del 1% en peso a 450°C [16].

En este estudio, cuando aumentaron las concentraciones de metales de Ni y Co, se observó una alta selectividad a  $H_2$  (Figura 2). Este hecho demostró la particular actividad catalítica que muestran los metales Ni y Co insertados (o soportados) con los óxidos metálicos de la ex-hidrotalcita.

En el caso del catalizador Ni-10, se observó una alta selectividad a  $H_2$  (72%) de 450 a 600°C, además produjo  $CH_4$  (9%) y  $CO_2$  (20%). No encontramos cantidades detectables de CO a temperaturas inferiores a 600°C (Figura 3). Se sabe que la producción de CO se favorece termodinámicamente a altas temperaturas y siguiendo las reacciones:







Como ya se sabe [2] la reacción ESR (ecuación 1) es endotérmica ( $\Delta H^\circ 298K = +347.4$  kcal/mol) y para producir la mayor cantidad de  $H_2$ , es útil comparar la selectividad  $H_2$  de los catalizadores con la máxima temperatura de  $600^\circ C$  (Figura 2).

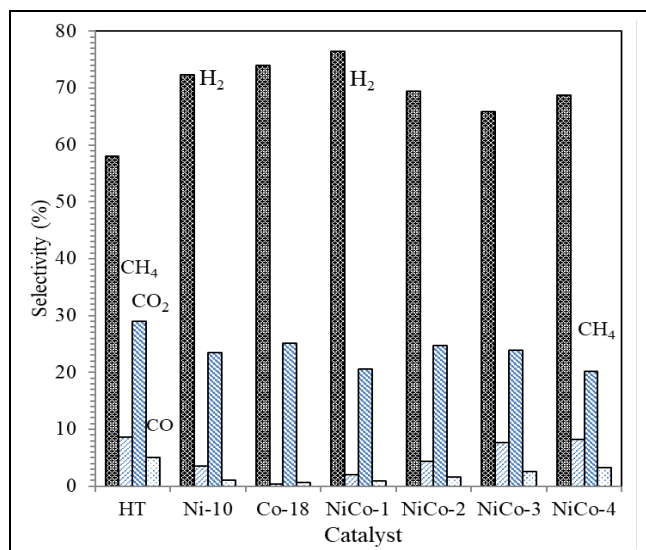


Figura 2. Selectividad de productos de ESR de Ni, Co y Ni-Co-ex-hidrotalcitas estabilizados con WOX a  $600^\circ C$ . La conversión de etanol en todas las pruebas de catalizadores fue del 100%.

Podemos observar que los catalizadores de Ni, Co y NiCo-1 fueron los más activos para la producción de  $H_2$  (Figura 3). También fueron los menos selectivos para la producción de CO y  $CH_4$  (Figura 4).

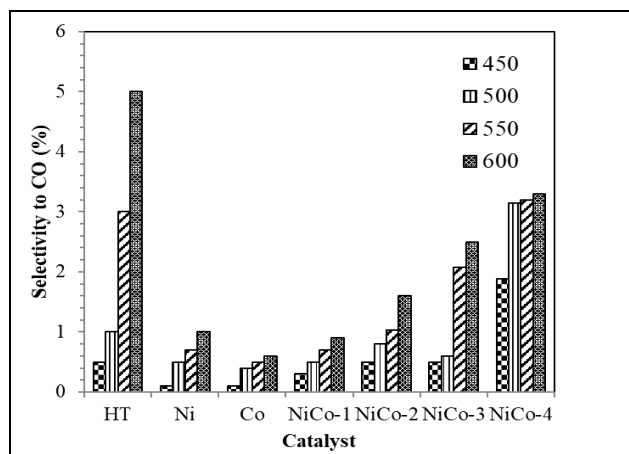


Figura 3. Selectividad a CO de los catalizadores de Ni, Co y Ni-Co-ex-hidrotalcita.

Lo que los convierte en los más atractivos para investigar sus propiedades superficiales. En el caso del catalizador Co-18, se observó una selectividad de  $H_2$  de 74% a  $600^\circ C$  (Figura 2), y la selectividad a  $CH_4$  y CO fue menor a las encontradas en el caso de Catalizador Ni-10 (Figuras 3 y 4) y en general de todos los catalizadores, lo cual era muy deseable.

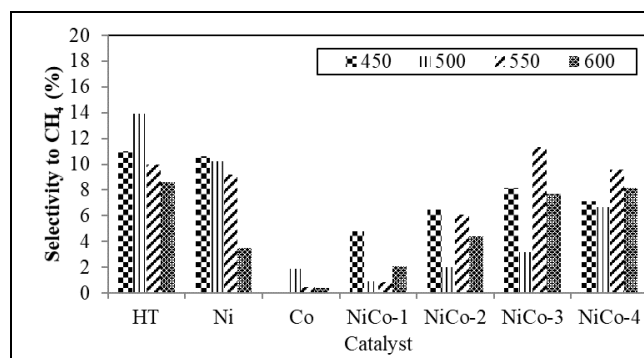


Figura 4. Selectividad a  $CH_4$  de los catalizadores de Ni, Co y Ni-Co-exhidrotalcita.

La mayor producción de  $CH_4$  y CO se debió a la ex-hidrotalcita (HT) sin metales (Figuras 3 y 4) y la producción de  $CH_4$  fue superior a la de CO debido a las reacciones (2) y (3) y al consumo de CO en la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) (ecuación 5).



En el caso de la estabilidad catalítica en función del tiempo, el catalizador con una relación Ni/Co de 2,22 mostró ser más estable (Figura 5). Sin embargo, la concentración de coke o carbono fue de 21 mg de coke  $g_c^{-1} h^{-1}$ , que es alta en comparación con los catalizadores bimetalicos (Tabla 2).

El catalizador con una relación Ni/Co de 2,22 demostró ser más estable y superior a todos los catalizadores, incluidos los catalizadores monometálicos de Ni y Co.

Estos resultados podrían estar asociados a un efecto cooperativo de la función metálica del Ni que permite la ruptura de los enlaces C-C con la formación de  $H_2$ , CO,  $CO_2$  junto con la presencia de Co, que se encuentra en estado oxidado, parcialmente reducido en condiciones de la reacción ESR.

De acuerdo con Iriart et al. [17], las especies de Co se encuentran en un estado de valencia de +2.8 a +2 donde casi







no hay Co metálico después de la reacción de ESR. Los autores anteriores han sugerido que la presencia de especies de  $\text{Co}^{\delta+}$  previene la formación de Co metálico para evitar la desactivación por deposición de carbono.

Tabla 2. Carbono depositado sobre los catalizadores evaluados a 3 h antes de la primera regeneración y después de 15 h (con 3 regeneraciones) a 600 ° C.

Catalizador	Carbon (3h) ( $\text{mg}_{\text{coke}} \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$ )	Carbon (12 h) ( $\text{mg}_{\text{coke}} \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$ )
Ni-10	19.1	22
Co-18	16	18
NiCo-1	18.6	20
NiCo-2	17.5	---
NiCo-3	18	---
NiCo-4	17.3	---

Existe, la presencia de una buena dispersión de metal Ni y la posible formación de soluciones sólidas de Ni y Co con óxidos de magnesio y aluminio junto con una fuerte interacción metal-soporte,. Recientemente, Fan et al. [18] encontró que el  $\text{Co}^{2+}$  se incorporó a la estructura reticular de la solución sólida y observó pequeñas nanopartículas de aleación de Ni-Co con 5 nm bien distribuidas en nanoplacas de Mg.

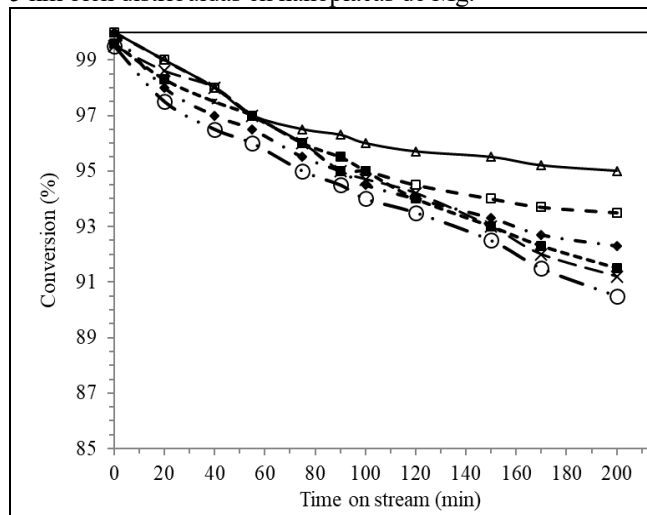


Figura 5. Conversión de etanol frente al tiempo en funcionamiento para todos los catalizadores: (a) NiCo-1, (b) Co-18, (c) Ni-10, (d) NiCo-3, (e) NiCo- 2, (f) NiCo-4. GHSV de 1045 h<sup>-1</sup>, moles de H<sub>2</sub>O/mol de etanol = 4/1, temperatura de reacción 600 ° C.

Debido a que en las pruebas anteriores se encontró que los tres catalizadores con mejor desempeño eran NiCo-1, Ni-10 y Co-18, decidimos estudiarlos por separado en condiciones de regeneración cíclica, como se muestra en la Figura 6.

Después de tres regeneraciones usando una mezcla de 10% de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, la conversión no cambió significativamente entre cada ciclo, sin embargo, se observa una ligera disminución en la conversión de los tres catalizadores después de la tercera regeneración y una competencia muy cercana entre el Ni-10. y el catalizador Co-18 se observa entre el tercer y cuarto ciclo. Se observó que el catalizador Ni-10 mejora un poco cuando se le ha dado una regeneración o activación.

Este efecto apenas se nota en los otros catalizadores. Se encontró que en cada regeneración la cantidad de carbono podría ser casi la misma. Este resultado sugiere fuertemente que estos catalizadores podrían funcionar en un reactor de lecho móvil dado que el tiempo de desactivación fuerte va a más de 6 h.

No se observaron grandes cambios en la selectividad de los productos de reacción mostrados en las Figuras 2-4, principalmente a H<sub>2</sub>, CO y CH<sub>4</sub> con ciclos de regeneración. Puede ser necesario realizar más ciclos para observar el comportamiento de los catalizadores de Ni, Co y NiCo-1 bimetalicos para confirmar la superioridad de estos últimos.

## 4. CONCLUSIONES

El catalizador con una relación atómica Ni/Co de 2,22 resultó ser el mejor en conversión y selectividad a H<sub>2</sub>. El catalizador de Co resultó ser el más atractivo debido a la baja selectividad a CO y CH<sub>4</sub> y la buena selectividad a H<sub>2</sub>. Se observaron óxidos de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y NiO soportados o en solución sólida con MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El NiO se redujo completamente a metal mientras que el Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se redujo a CoO y luego a Co<sup>0</sup>. Se encontró que el Ni probablemente catalizó la reducción de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. La mejor quimisorción de H<sub>2</sub> correspondió al catalizador con Ni-HT y fue superior a la quimisorción de los catalizadores de NiCo-1 y Co. En los catalizadores de Ni-Co, hubo presencia de especies de  $\text{Co}^{2+}$  en una simetría tetraédrica y especies de  $\text{Ni}^{2+}$  en forma octaédrica. El catalizador con una relación Ni/Co de 2,22 mostró el número más significativo de partículas pequeñas (25 nm). Este catalizador también mostró la desactivación

### 3.3 Producción de H<sub>2</sub> con regeneración cíclica.





más baja a 600 °C, y estas propiedades pueden deberse a un efecto cooperativo de una buena dispersión del

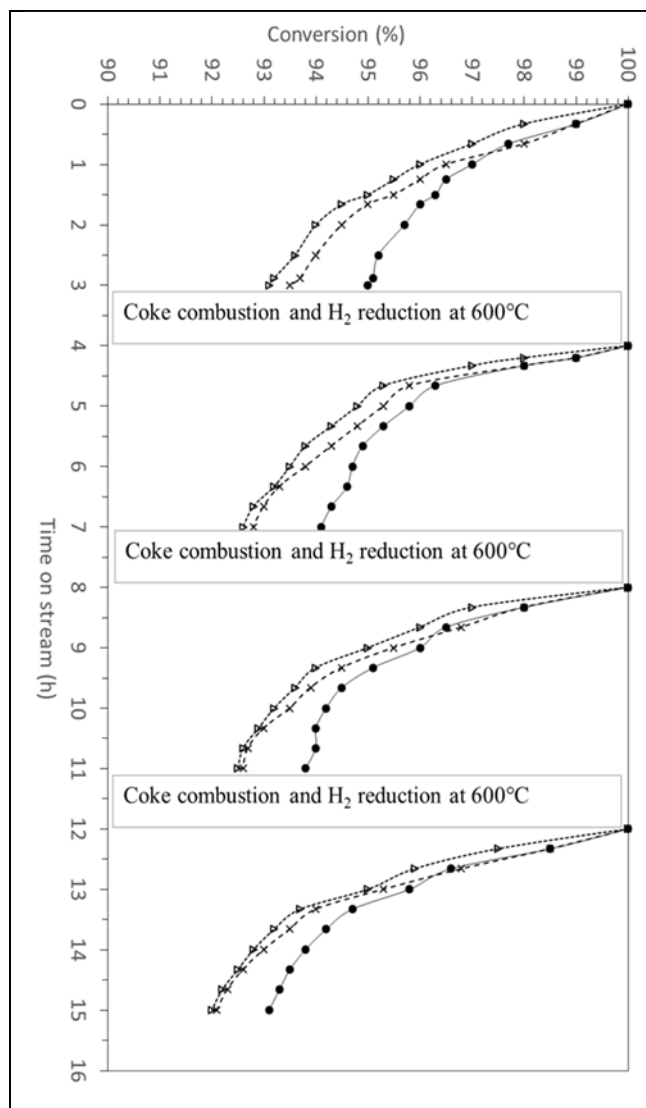


Figura 6. Conversión de etanol mediante regeneración cíclica frente al tiempo en funcionamiento para los catalizadores: (a) NiCo-1, (b) Co-18, (c) Ni-10, GHSV de 1045 h<sup>-1</sup>, moles de H<sub>2</sub>O / mol de etanol = 4/1, temperatura de reacción 600 °C.

metal Ni, junto con una posible formación de soluciones sólidas de Ni y Co con los óxidos de magnesio y aluminio y metales fuertes. Los catalizadores de Ni-Co demostraron ser efectivos en la evaluación con regeneración cíclica en tiempos de reacción de 12 h a 600 °C.

## 4. REFERENCIAS

- [1]. Cortright, RD, Davda RR and Dumesic JA, *Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water*. Nature 2002;418:964-967.
- [2]. Contreras JL, Salmones J, Colin-Luna JA, Nuño L, Quintana B, Cordova I, Zeifert B, Tapia C, Fuentes GA, *Catalysts for H<sub>2</sub> production using the ethanol steam reforming (a review)*, Int.J. Hydrogen Energy, 2014;39: 18835-18853.
- [3]. Contreras JL, Salmones J, García LA, Ponce A, Zeifert B and Fuentes GA, *Effect of WO<sub>x</sub> Over Ni/Hydrotalcite Catalysts to Produce Hydrogen from Ethanol*, J New Mat. Electr. Sys, 2008;11:109-117.
- [4]. Barroso MN, Gómez MF, Arrúa LA, Cabello M, *Hydrogen production by ethanol reforming over NiZnAl Catalysts*, Appl. Catal. A: Gen, 2006;304:116-123.
- [5]. Llorca J, Homs N, Sales J, and Ramírez de la Piscina P, *Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming*, J. Catal. 2002;209:306-317.
- [6]. Sing K, Everett D, Haul R, Moscou L, Pierotti R, Rouquerol J, and Siemieniewska T, *Reporting Physisorption Data for Gas/Solid*, Pure Appl.Chem. 1985;57:603.
- [7]. Gelb LD, Gubbins KE, Radhakrishnan R, and Sliwinski-Bartkowiak M, *Phase Separation in Confined Systems*, Reports Prog. in Physics, 1999;62:1573.
- [8]. Lowell S, Shields JE, Thomas MA, and Thommes M, *Characterization of Porous Solid and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [9]. Bian, Z, Das S, Wai MH, Hongmanorom P and Kawi, S; *A Review on bimetallic Nickel-based Catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of methane*, ChemPhyChem 2017;18: 3117-3134.
- [10]. Del Arco M, Carriazo D, Gutiérrez S, Martín C, and Rives V., *Preparation and Study of Decavanadate-Pillared Hydrotalcite-like Anionic Clays Containing Cobalt and Chromium*, Inorg. Chem. 2004;43:375-384.
- [11]. Basile F, Fornasari G, Gazzano M, Vaccari A, *Synthesis and Characterization of New Mg<sub>2</sub>Al-Paratungstate Layered Double Hydroxides*, Appl. Clay. Sci. 2000;16:185.
- [12]. J. L. Contreras, G.A. Fuentes, J. Salmones, B. Zeifert "Thermal Stability of Pt Nanoparticles Supported on WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for n-Heptane Hydroconversion" Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 1279, 2010 "New Catalytic Materials and Applications"





- [13]. J.L. Contreras, G.A. Fuentes, L.A. García, J. Salmones, B. Zeifert. “*WO<sub>x</sub> effect on the catalytic properties of Pt particles on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*”. Journal of Alloy and Compounds. 483 (2009)450-452.
- [14]. I.P. Hernández, Y. Gochi-Ponce, J.L. Contreras Larios, A. M. Fernández. “*Steam Reforming of ethanol over nickel-tungsten catalyst*” International Journal of Hydrogen Energy, Volume 35, Issue 21, November 2010, Pages 12098-1210, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.09.069,
- [15] Muñoz M, Moreno S, Molina R, *The effect of the absence of Ni, Co and Ni-Co catalyst pretreatment on catalytic activity for hydrogen production via oxidative steam reforming of ethanol*, Intern. J. Hydrogen Energy, 2014;39:10074-10089.
- [16]. Contreras JL, Ortiz MA, Fuentes GA, Luna R, Salmones, J, Zeifert B, Nuño L, and Vázquez A., *Tungsten Effect over Co-Hydrotalcite Catalysts to Produce Hydrogen from bio-ethanol*, J. of New Materials for Electrochemical Systems, 2010;13:253-259.
- [17]. Iriart, CH, Soler L, Casanovas, A, Marini C, Prat J, Llorca J, and Escudero C, *Unraveling the chemical state of cobalt in Co-based catalysts during ethanol steam reforming: an in situ study by near ambient pressure XPS and XANES*, ACS Catal.2018, 8,9625-9636.
- [18]. Ruckenstein E, Wang HY, *Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported cobalt catalysts*, Appl. Catal. A: Gen.2000;204:257-263.



**Jose Luis Contreras.** Es profesor investigador de la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Ha sido docente por 40 años y ha trabajado en proyectos de hidrocarburos como los procesos de refinación del petróleo (15 años en el Instituto Mexicano del Petróleo) así como en la industria química. Los autores también trabajan en el Instituto Politécnico Nacional (ESIQIE) y se tienen alrededor de 11 trabajos publicados en revistas arbitradas sobre producción de hidrogeno, aprovechamiento de glicerina hacia la producción de Niacinamida, Picolinas, Acido Nicotínico y Acroleína. El autor ha dirigido 52 tesis de licenciatura, 11 tesis de maestria y 7 de doctorado. Pertence al Area de Procesos de la Industria Química, del departamento de Energía. El autor es miembro del SNI nivel I y ha fundado la empresa de productos químicos Síntesis y Aplicaciones Industriales, S.A. con más de 15 trabajadores.





## Simulación CFD de un reactor electroquímico de cilindro rotatorio operando en régimen laminar a transición turbulenta

ALEJANDRA M. VENGOECHEA PIMIENTA<sup>1,3</sup>, ALEJANDRO RAFAEL ALONSO GOMEZ<sup>2</sup>,  
ROBERTO ELIECER ROJANO ALVARADO<sup>3</sup>, VALAUR E. MARQUEZ BAÑOS<sup>4</sup>, ADRIAN  
LOPEZ YAÑEZ<sup>1</sup>, ROMAN GUADARRAMA PEREZ<sup>4</sup>, JORGE RAMIREZ MUÑOZ<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Av. San Pablo Xalpa 180, Ciudad de México, CDMX, 02200, México.

<sup>2</sup> Cátedra CONACyT-Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Av. San Pablo Xalpa 180, CDMX, 02200, México.

<sup>3</sup> Grupo de Investigación GISA, Facultad de Ingeniería, Universidad de La Guajira, Km. 5 Vía a Maicao, Riohacha, La Guajira, 440001, Colombia.

<sup>4</sup> División de Ciencias Naturales e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Cuajimalpa, Av. Vasco de Quiroga 4871, México City, 05348, México.

Autor de Correspondencia: Jorge Ramírez Muñoz (\*jrm@azc.uam.mx).

**RESUMEN** Se presenta un estudio tridimensional mediante Dinámica de Fluidos Computacional para caracterizar el flujo en el interior de un reactor de electrodo de cilindro rotatorio de escala laboratorio el cual se usará para recuperación de cobalto a partir de soluciones reales de lixiviado de baterías de ion litio. El sistema está compuesto por dos cilindros concéntricos, el cilindro interior que gira es el cátodo, mientras que el cilindro exterior estático es el ánodo. Con el fin de verificar las predicciones de las simulaciones, se realizó un análisis sistemático de independencia de malla y se corroboró que los resultados numéricos presentados sean independientes del número de elementos de la malla computacional. Para este análisis, se refinó especialmente la malla computacional en las superficies del cilindro interno y externo. Las simulaciones se implementaron usando el enfoque de un solo marco de referencia rotativo y se usó el modelo laminar en estado estacionario para simular el flujo dentro del reactor. El objetivo del trabajo consiste en examinar los consumos de potencia en el reactor a distintas condiciones de operación que van desde el régimen de flujo laminar reptante hasta la transición a flujo turbulento y caracterizar el flujo en ambos regímenes de flujo.

**PALABRAS CLAVE:** Reactor electroquímico de cilindro rotatorio, Flujo de Couette, Consumo de potencia, Simulación CFD, Disipación viscosa.

### 1. INTRODUCCIÓN

El Reactor de Cilindro Rotatorio (RCR) es ampliamente utilizado en procesos de macroelectrólisis relacionados con la recuperación de metales en fases acuosas. Comúnmente, el RCR está conformado por placas paralelas que hacen la función de ánodos, donde ocurren las reacciones de oxidación y un cátodo cilíndrico, donde se llevan a cabo los procesos de reducción [1].

En el presente trabajo se propone usar un cilindro externo como ánodo, por lo que el sistema de estudio lo conforman dos cilindros concéntricos. Una de las principales ventajas de este tipo de reactores, es que se puede lograr un flujo turbulento cercano a la superficie del cátodo a relativamente bajas revoluciones, lo que beneficiaría el transporte de masa a tiempos de electrólisis largos cuando la concentración de la especie activa cae considerablemente y consecuentemente la conductividad del medio [2]. Así, la recuperación del metal se realiza por medio de un proceso de electrodeposición, esto a partir de la imposición de una densidad de corriente sobre los electrodos, sin un consumo considerable de energía [3]. El giro del cátodo facilitaría la liberación de las burbujas de hidrógeno que se forman en la superficie del cátodo por la electrólisis del agua, que impiden la electrodeposición del metal de interés.

A pesar del amplio potencial de aplicación de este tipo de reactores para la recuperación de metales por procesos



electroquímicos, el número de trabajos disponibles sobre este tipo de reactores es relativamente escaso, esto si se compara a los reportados con otros tipos de reactores (e.g., reactores de placas paralelas estacionarias). En el presente trabajo se estudia el consumo de potencia mediante Dinámica de Fluidos Computacional (CFD, por sus siglas en inglés) en un reactor electroquímico de cilindros concéntricos a distintas condiciones de operación que van desde el régimen de flujo laminar reptante hasta la transición a flujo turbulento.

La dinámica de fluidos computacional (CFD) es la ciencia de la predicción de flujo de fluidos, transferencia de calor y masa, las reacciones químicas, y los fenómenos relacionados, mediante la resolución de las ecuaciones matemáticas que gobiernan estos fenómenos utilizando métodos numéricos [5]. El desarrollo de los métodos numéricos y el de computadoras de alta capacidad de procesamiento de información y de cálculo, ha dado lugar a la aparición de programas comerciales de simulación CFD, los cuales se han convertido en un método potente de diseño y extrapolación de los procesos industriales. Así el uso de CFD, en combinación con observaciones experimentales para el análisis de la hidrodinámica generada en sistemas agitados como el del presente estudio, se ha convertido en una herramienta muy útil en las últimas décadas, alcanzando resultados con una precisión aceptable, los cuales muestran una clara idea de las características hidrodinámicas del flujo dentro del reactor [4].

Otra de las ventajas de usar CFD es que permite predecir y visualizar el patrón de flujo de casi cualquier tipo de fluido en geometrías complejas y en regiones cercanas a la superficie de interés, por lo que se elimina la necesidad de construir prototipos. La limitación de las técnicas CFD se centra a la capacidad del modelo para predecir con precisión los resultados reales y en el conocimiento previo de las propiedades físicas y reológicas del fluido a simular. En la literatura se encuentra un gran número de trabajos de sistemas agitados mecánicamente a diferentes regímenes de flujo en donde se han comparado las observaciones experimentales con el análisis CFD validando con ello que los resultados numéricos son confiables [4].

El presente trabajo está enfocado a examinar cuatro alternativas de predicciones de potencia para el sistema estudiado usando resultados numéricos: 1) usando el torque numérico inducido sobre el cilindro interno (cátodo) y el eje del impulsor, 2) usando el torque numéricos inducido sobre el cilindro externo (ánodo), 3) usando valores numéricos de la integración de la función de disipación viscosa en todo el dominio del fluido, y 4) usando la solución analítica de flujo

laminar tangencial y estacionario de Couette para cilindros concéntricos [4]. Se presentan los valores de potencia predichos por las cuatro alternativas evaluadas y se aborda una discusión sobre el método más confiable para determinar la potencia consumida por el sistema en función del régimen de flujo y de la simplicidad del método utilizado.

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1. Dimensiones del reactor electroquímico de cilindro rotatorio

La Figura 1 muestra las dimensiones del reactor electroquímico de cilindro rotatorio usado en el presente estudio y la altura del fluido de trabajo. El reactor está conformado por un cátodo rotatorio (cilindro interno) cuyo diámetro  $D_c = 49.12$  mm y longitud  $L = 108$  mm, y un ánodo (cilindro externo) con diámetro  $D_a = 82.34$  mm y altura  $H = 130$  mm. La altura del fluido de trabajo coincide con la altura del ánodo. El diámetro de la fecha es  $D_f = 11.7$  mm.

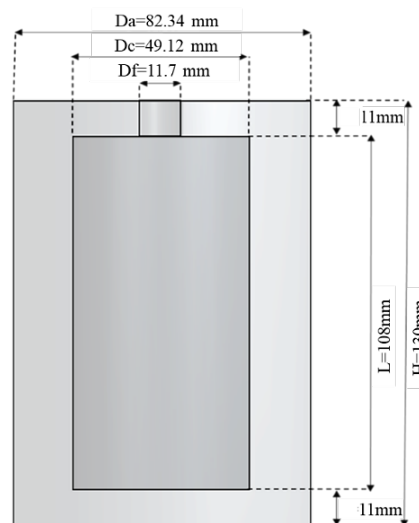


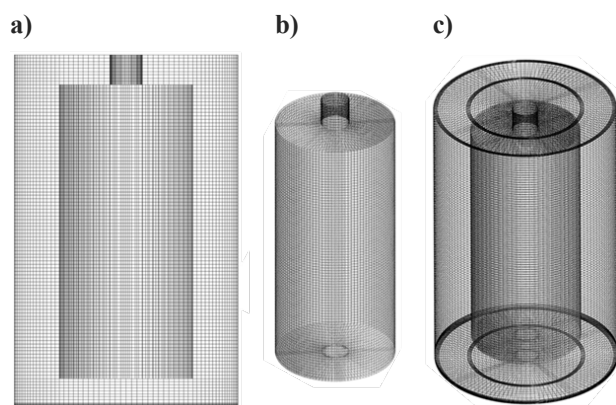
FIGURA 1. Dimensiones de reactor electroquímico rotatorio.

### 2.2. Malla computacional

La geometría del reactor fue construida en Ansys-Designmodeler, mientras que la malla computacional se realizó en Ansys-Meshing. La Figura 2 muestra la malla computacional considerada independiente del reactor. La Figura 2a representa una vista frontal, la Figura 2b el cátodo, mientras que la Figura 2c es un esquema tridimensional del ánodo y del cátodo. Debe destacarse en la Figura 2c que existe un extra-refinamiento de la malla computacional en las superficies del cátodo y del ánodo, esto con el fin de capturar apropiadamente los altos gradientes de velocidad



existente en estas regiones y con ello alcanzar a predecir con muy buena aproximación los valores del torque del cátodo y del ánodo. El origen del sistema de coordenadas cartesianas se estableció en el centro del fondo del ánodo.



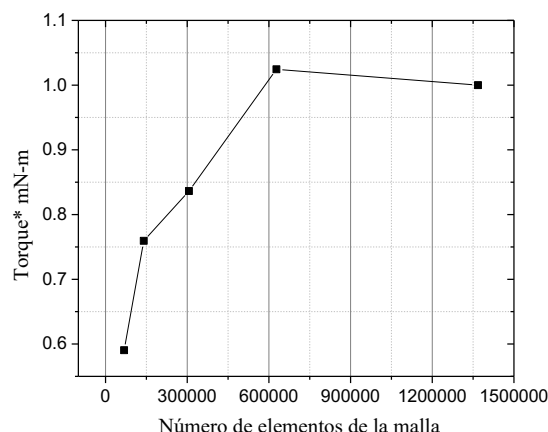
**FIGURA 2.** a) Malla computacional a) Cátodo b) Malla del reactor

## 2.3. Análisis de independencia de malla

El estudio de independencia de malla se realiza con el fin de encontrar el tamaño de malla computacional límite tal que las predicciones del modelo sean independientes de cualquier incremento en el número de elementos de la malla computacional. Dado que este estudio forma parte de un estudio global en el cual se desea evaluar el desempeño del reactor en el régimen de flujo turbulento, el análisis de independencia de malla mostrado en la Figura 3 fue realizado a  $Re=48,000$  usando agua a  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  como fluido de trabajo, y usando el modelo kappa-epsilon para modelar la turbulencia con la modalidad de tratamiento mejorado en la pared. El sistema se simuló con un solo marco de referencia rotatorio. El método de solución fue un algoritmo acoplado presión-velocidad, una discretización tipo QUICK para los términos de velocidad y PRESTO para los términos de presión. En la aproximación de gradiente se utilizó mínimos cuadrados basados en celdas.

Para el estudio de independencia de malla se realizaron cinco mallas computacionales, incrementando el número de elementos de cada malla en aproximadamente dos veces. Esto con el fin de determinar el tamaño de malla que predice adecuadamente los resultados del modelo en comparación con la malla más densa. Con el número de elementos de los tres casos y el valor del torque correspondiente para cada malla se realizó la gráfica torque adimensional ( $Torque^*$ ) vs número de elementos, las mallas cumplieron con el criterio de calidad basado en oblicuidad menor a 0.9. El torque adimensional fue

obtenido normalizando el valor obtenido de torque para cada caso de estudio por el torque de la malla más densa.



**FIGURA 3.** Torque adimensional en función del número de elementos de la malla computacional

La Figura 3 muestra la gráfica del análisis de independencia de malla, se observa que existe una variación significativa del torque numérico entre las mallas de 68252, 140231 y 306286 elementos. Sin embargo, la variación obtenida del torque entre las mallas de 627796 y 1368218 elementos no es significativa por esto se seleccionó la malla #4 de 627796 elementos como la malla independiente. El criterio de convergencia en los residuales para el análisis de independencia de malla fue por un valor por debajo de  $10^{-5}$ . Considerando que el número máximo de Reynolds a usar en el presente estudio es de 200, la malla independiente de la Figura 3 (Malla #4) puede considerarse adecuada para las condiciones de operación del presente trabajo.

## 2.4. Simulaciones numéricas

Para el caso del presente estudio se utilizó un fluido de trabajo de densidad ( $\rho$ ) =  $998.2\text{ kg/m}^3$  y viscosidad ( $\mu$ ) =  $2.006\text{ Pa}\cdot\text{s}$ . Se evaluaron los siguientes números de Reynolds del cátodo ( $Re=N D_c^2 \rho / \mu$ ): 0.1, 1, 10, 20, 50, 75, 100, 125, 150, 175 y 200, correspondiente a un intervalo que va desde flujo laminar reptante a flujo de transición a turbulento.

El modelo que describe el movimiento del fluido para resolver el dominio computacional en un solo marco de referencia rotativo se definió en el módulo de Ansys-Fluent, y se tomaron las siguientes consideraciones:

- Modelo de flujo laminar
- Condiciones isotérmicas
- Estado estacionario sin efecto de la gravedad.
- Flujo incompresible



- La superficie libre no genera vórtice
- Rotación del fluido en el sentido de las manecillas del reloj y las paredes del ánodo en sentido contrario a las manecillas del reloj (relativa a las celdas adyacentes).
- La superficie del cátodo y flecha se consideraron estacionarias.
- Se estableció la condición de no deslizamiento en todas las superficies sólidas y de cero esfuerzo de corte en la interfase líquido-aire superior.

El método de solución utilizado fue un algoritmo acoplado presión-velocidad y discretización espaciales de segundo orden para la presión y QUICK para el momentum. El criterio de convergencia en los residuales fue por un valor por debajo de  $10^{-7}$ .

### 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La Figura 4 muestra la curva de potencia del reactor electroquímico estudiado mediante los cuatro métodos examinados en el presente trabajo: 1) usando el torque numérico inducido sobre el cilindro interno (cátodo) y el eje del impulsor, 2) usando el torque numéricos inducido sobre el cilindro externo (ánodo), 3) usando valores numéricos de la integración de la función de disipación viscosa en todo el dominio del fluido, y 4) usando la solución analítica de flujo laminar tangencial y estacionario de Couette para cilindros concéntricos (ecuación 3.6.31, Ref. [4]).

El número de potencia  $N_p$  se define como:

$$N_p = \frac{P}{\rho N^3 D^5}, \quad (1)$$

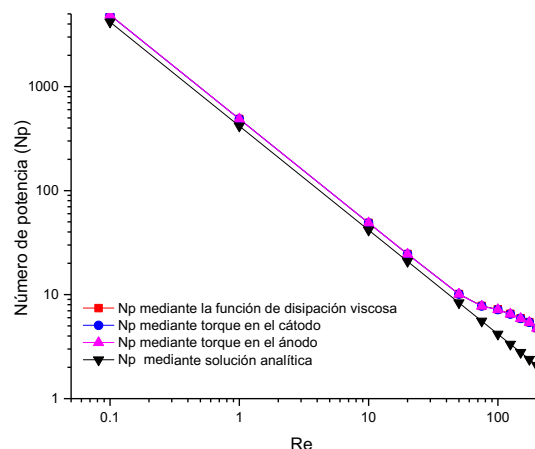
Donde  $P$  es la potencia mecánica suministrada o la potencia disipada. La potencia mecánica suministrada puede obtenerse a partir de los valores del torque mediante la siguiente expresión:

$$P = 2\pi NT, \quad (2)$$

Donde  $N$  es la velocidad de agitación en  $s^{-1}$  y  $T$  el torque en N-m. Mientras que la potencia disipada puede obtenerse a partir de las simulaciones mediante [4].

$$P = \mu \iiint_V (\dot{\gamma}^2) dV, \quad (3)$$

Donde  $\dot{\gamma}$  es la tasa de deformación.



**FIGURA 2.** Curva de potencia ( $N_p$  vs  $Re$ ) del reactor de cilindro rotatorio.

Puede observarse en la Figura 5 que para  $Re < 50$  los cuatro métodos de cálculo del consumo de potencia arrojan predicciones muy similares. Sin embargo, para  $Re = 50$  el método analítico que está dado por una línea recta que comienza a desviarse significativamente de los otros tres métodos obtenidos de las simulaciones numéricas. Estos tres métodos predicen prácticamente lo mismo en todo el intervalo de Reynolds analizado. Es de destacar que para el método analítico únicamente se consideró el torque inducido por el fluido en las paredes del cátodo, y no se tomó en cuenta el torque inducido en ambos extremos (cara inferior y superior) del cátodo. En principio, considerar el torque en ambas caras mejoraría las predicciones de este método a  $Re < 50$ . Sin embargo, los resultados obtenidos en este trabajo sugieren que el método analítico puede usarse de manera confiable a Reynolds menores a 50.

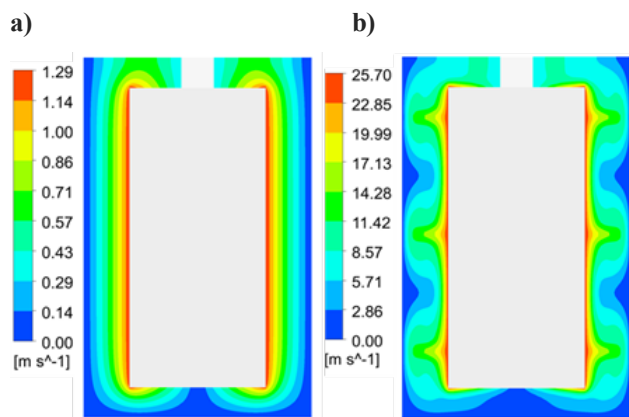
La similitud en los resultados de los valores de potencia calculados mediante el torque en el cátodo y en el ánodo con respecto al calculado con la potencia disipada a través de todo el volumen de fluido en el reactor corrobora que las predicciones del campo de flujo en todo el volumen del reactor son confiables.

Con el fin de comprender las causas de la desviación a  $Re = 50$  entre los valores números de  $N_p$  y el encontrado con la solución analítica a continuación se aborda una discusión al respecto. Se ha reportado la existencia de un número crítico de Reynolds para la existencia de flujo tangencial en cilindros concéntricos [4]. Es decir, por arriba de este número crítico de Reynolds ocurrirá turbulencia y la solución analítica para flujo tangencial deja de ser válida. Este número crítico depende de la relación entre el radio del



cátodo y el radio del ánodo y del número de Reynolds (ver figura 3.6.2, Ref [4]).

La Figura 5 compara los contornos de velocidad a  $Re=10$  (régimen laminar, Figura 5a) y a  $Re=100$  (régimen de transición a turbulento, Figura 5b) en un plano vertical que pasa por el centro del reactor. Puede observarse que los contornos de velocidad en ambos casos difieren significativamente. Para  $Re=100$  parece que existe la presencia de zonas de recirculación, las cuales difieren significativamente del flujo puramente tangencial que existe para  $Re=10$ , el cual es predicho de manera adecuada por la solución analítica. Resulta importante enfatizar que en el caso estudiado en el presente trabajo está girando el cátodo y el ánodo se encuentra estacionario, este hecho es evidente en los contornos de velocidad de la Figura 5.

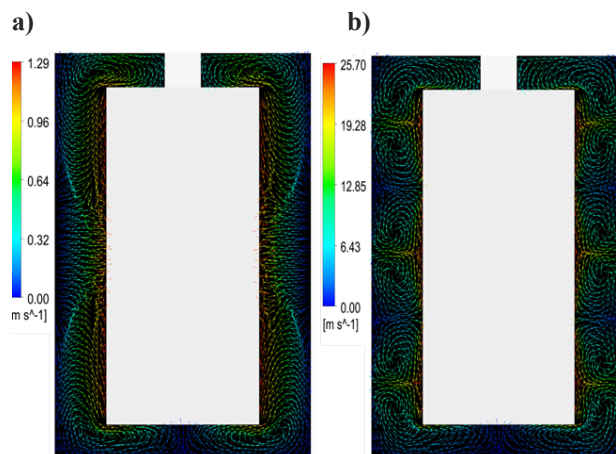


**FIGURA 3.** Contorno de magnitud velocidad plano  $x=0$ . a)  $Re=10$ , b)  $Re=100$ .

Para el flujo en el espacio anular entre dos cilindros concéntricos se ha reportado la existencia de tres tipos de flujo [4]: a) flujo puramente tangencial; b) flujo simplemente periódico (con presencia de vórtices de Taylor) y c) flujo doblemente periódico donde un movimiento ondulatorio se superpone a los vórtices de Taylor.

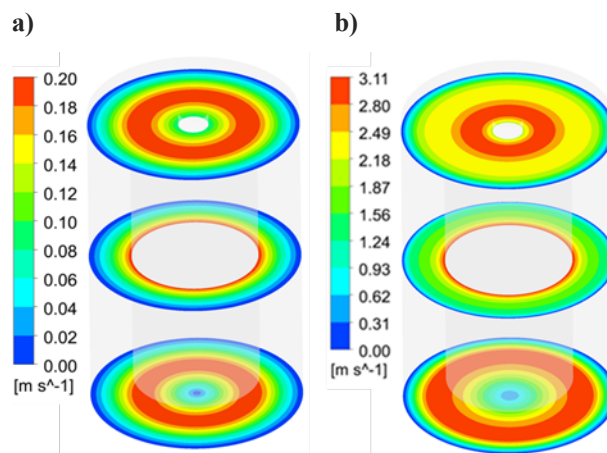
La Figura 6 muestra los vectores de velocidad en el plano vertical  $x=0$  a  $Re=10$  y  $Re=100$ . Resulta evidente en la Figura 6b la presencia de vórtices contrarrotacionales, también denominados vórtices de Taylor a  $Re=100$  y la ausencia de estos a  $Re=10$ . Puede observarse en la Figura 6b que las líneas de corriente tienen forma de hélice con los ejes enrollados sobre el eje común de los cilindros, lo cual corresponde al flujo simplemente periódico, y es acorde al con datos experimentales mostrados y discutidos en [4] (ver Figura 3.6.5 de esta Referencia). La presencia de estos

vórtices de Taylor favorecería considerablemente el transporte de los metales a electrodepositar en la superficie del cátodo y el desprendimiento de las burbujas de hidrógeno formadas en la superficie del cátodo por la electrólisis del agua. Por lo cual, se recomienda operar a condiciones de flujo con presencia de vórtices de Taylor.

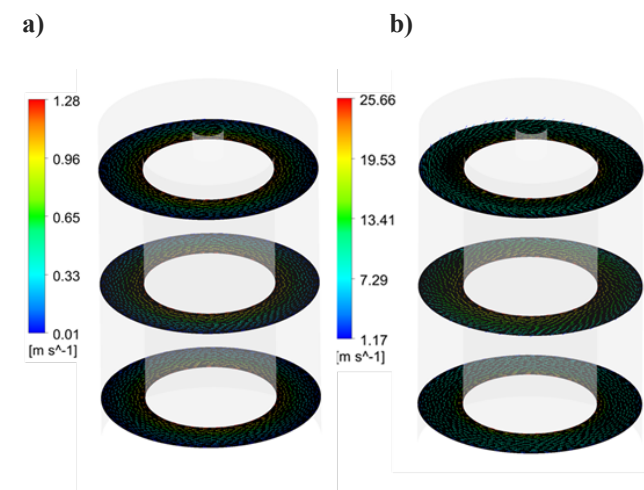


**FIGURA 6.** Vectores de velocidad ubicados en el plano vertical  $x=0$ . a)  $Re=10$ , b)  $Re=100$ .

La Figura 7 muestra los contornos de magnitud de velocidad a tres distancias axiales para  $Re=10$  y  $Re=100$ . Puede observarse en estas figuras que la zona de estancamiento en la región cercana al ánodo estacionario es mucho mayor a  $Re$  de 10. Este mismo fenómeno se alcanza a apreciar en la Figura 8 que presenta los vectores de velocidad en los mismos planos de la Figura 7.



**FIGURA 7.** Contornos radiales de magnitud de velocidad a distancias axiales de 5.5 mm, 65 mm y 124.5 mm. a)  $Re=10$ , b)  $Re=100$ .



**FIGURA 4.** Vectores de distancias axiales de 17 mm, 65 mm y 113 mm.  
a) Reynolds 10 b) Reynolds 100

## 6. CONCLUSIONES

Se caracterizó la hidrodinámica de un reactor de cilindro rotatorio operando en el régimen de flujo de flujo laminar a transición a turbulento usando Dinámica de Fluidos Computacional. Los resultados obtenidos muestran que, para garantizar un buen desempeño del reactor electroquímico, éste debe operar a números de Reynolds mayores a 50. En el régimen de flujo de transición a turbulento analizado ( $50 \leq Re \leq 200$ ) se corroboró la presencia de flujo simplemente periódico (con presencia de vórtices de Taylor), lo cual es muy similar a lo reportado en la literatura para este tipo de sistemas. La presencia de estos vórtices favorecería considerablemente el transporte de los metales a electrodepositar en la superficie del cátodo y el desprendimiento de las burbujas de hidrógeno formadas en la superficie del cátodo por la electrólisis del agua. Se encontró que la solución analítica de Couette predice de manera adecuada el consumo de potencia del reactor analizado a números de Reynolds menores a 50.

## AGRADECIMIENTOS

Dos de los autores, A.M. Vengoechea y R. Guadarrama, agradecen al CONACYT por la beca doctoral otorgada la cual permitió la realización de este trabajo.

## REFERENCIAS

- [1]. Rosas-Grajeda E. *Evaluación de un reactor electroquímico de cilindro rotatorio (RCE) para la*

*deposición de níquel y cobalto en licores simulados del lixiviado de baterías secundarias de desecho.* (2017). Tesis de Maestría en Ing. de Procesos. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, México.

- [2]. Pickett D., J. *Electrochemical Reactor Desing.* second. New York : Elsevier Scientific Publishing Company, 1979.
- [3]. B. y Ahmed, B. C. *Evaluation and improvement of dynamic optimality in electrochemical reactors.* Vijayesekaran, 51, 2005, Electrochemical acta Elsevier, págs. 200-207.
- [4]. Bird, R. Byron; Stewart, Warren E.; Lightfoot, Edwin N. *Fenomenos de transporte*, 2a. ed (2006). ISBN 10: 9681863658
- [5]. Paul, E.L., Atiemo-Obeng, V.A., Kresta, S.M., *Handbook of Industrial Mixing Science and Practice.*( 2004), Wiley Interscience.
- [6]. Bakker, A, *Free Surface Flows. Computational Fluid Dynamics.* (2008) Recuperado Febrero 11, 2015 de:  
<http://www.bakker.org/dartmouth06/engs150/16-fsurf.pdf>.





## Obtención de $H_2$ por reformado con vapor de etanol para reducir NO con Pt-Ag/ $Al_2O_3$ -WO<sub>x</sub>

NAOMI N. GONZÁLEZ-HERNÁNDEZ<sup>1</sup>, JOSÉ L. CONTRERAS LARIOS<sup>1</sup>, BEATRIZ ZEIFERT<sup>2</sup>, GUSTAVO A. FUENTES ZURITA<sup>3</sup>, TAMARA VÁZQUEZ<sup>2</sup> AND RICARDO LÓPEZ MEDINA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Energía, CDMX, 02120, México

<sup>2</sup>Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, CDMX, 07738, México

<sup>3</sup>Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, Departamento de IPH, CDMX, 09340, México

Autor de Correspondencia: Naomi N. González Hernández (e-mail: [ig\\_naomi@hotmail.com](mailto:ig_naomi@hotmail.com)).

Este trabajo fue financiado por la Universidad autónoma Metropolitana-Azcapotzalco.

**RESUMEN** Hoy en día el estudio de la eliminación de los óxidos de nitrógeno procedente de vehículos con máquina diésel se le ha dado mayor énfasis debido a que estas emisiones son los principales precursores de ozono troposférico y material particulado (PM). Se ha visto que la reducción catalítica selectiva de hidrocarburos (HC-SCR) es una tecnología eficaz que se utiliza ampliamente para reducir los NO<sub>x</sub> de fuentes móviles y que la adición de una pequeña cantidad de  $H_2$  mejora considerablemente la reducción de estas emisiones, ampliando así la temperatura de operación. Por ende, el presente estudio se enfoca en el sistema catalítico Ni-Co/Hidrotalcita-WO<sub>x</sub> usado para producción de hidrogeno mediante reformado con vapor de etanol (ESR por sus siglas en ingles), para su posterior aplicación en la HC-SCR de NO con Pt-Ag/ $Al_2O_3$ -WO<sub>x</sub>. Los catalizadores fueron caracterizados por fisiorción de  $N_2$ , MEB/EDS, DRX y espectroscopía UV-vis. Se estudió el efecto que tiene la presencia de  $H_2$  en la reducción de NO empleando una mezcla de gases sintético similar a la emitida por un motor diésel. Dentro de los resultados obtenidos se confirmó la presencia de  $H_2$ , CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO en la reacción de reformado con vapor de etanol empleando el catalizador Ni-Co/Hidrotalcita-WO<sub>x</sub>. La actividad del catalizador Pt-Ag/ $Al_2O_3$ -WO<sub>x</sub> mostró dos máximos de conversión de NO a 150 y 350°C, alcanzando un 94% de conversión de NO en el primer máximo. Entre 180 y 250°C se observa una ligera reducción en la conversión, pero entre 300 y 400°C aumenta nuevamente, logrando un 96% de conversión de NO. Con los resultados obtenidos se puede evidenciar que la presencia de más de un gas reductor en la reacción mejora considerablemente la actividad de los catalizadores, ampliando el rango de temperatura de operación.

**PALABRAS CLAVE:** Steam-reforming, producción de hidrogeno, reducción de NO, catalizador Pt-Ag/ $Al_2O_3$ -WO<sub>x</sub>

### 1. INTRODUCCIÓN

Los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) se consideran los principales contaminantes de la atmósfera, ya que son responsables de problemas ambientales como el smog fotoquímico, la lluvia ácida, el ozono troposférico (O<sub>3</sub>), el agotamiento de la capa de ozono e incluso el calentamiento global causado por el N<sub>2</sub>O [1-2]. Se sabe que los motores diésel tienen una eficiencia térmica superior en comparación con los motores estequiométricos, es decir, reducen las emisiones de CO<sub>2</sub>, CO e HC, sin embargo, suelen producir altas emisiones de NO<sub>x</sub> en el motor [3-4]. Con este fin, en las últimas décadas se han desarrollado diferentes tecnologías, entre las cuales destaca la reducción catalítica selectiva con hidrocarburos, generalmente denominado Hydrocarbon Selective Catalytic Reduction (HC-SCR), considerando que el mismo diésel o un aditivo para combustible se puede usar como el agente reductor para la eliminación de NO<sub>x</sub>, lo que brinda una oportunidad para simplificar el sistema de tratamiento posterior [5]. En este sistema, se utilizan hidrocarburos como metano, propano, n-butano, propeno y n-octano como reductores [6-7]. El análisis central de este estudio es la obtención del catalizador Ni-Co/Hidrotalcita-WO<sub>x</sub> para emplearlo en la producción de hidrogeno mediante reformado con vapor de etanol (ESR), y su posterior aplicación en la reducción de NO procedente de motores diésel con el catalizador Ag-Pt/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ -WO<sub>x</sub>.



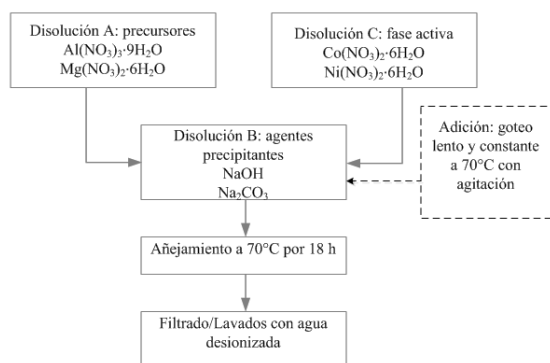




## 2. METODOLOGÍA

### 2.1. Síntesis de los catalizadores

El catalizador Ni-Co/Hidrotalcita-WOx se sintetizó por el método de coprecipitación, el diagrama de la Figura 1 muestra la metodología que llevamos a cabo.



**FIGURA 1.** Síntesis del catalizador y el soporte del tipo Hidrotalcita (HDT). Posteriormente el material se secó a 120°C durante 18 h. Antes de su uso, se sometió a un tratamiento térmico a 450°C durante 4.5 h.

El catalizador Ag-Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WOx se obtuvo a partir de la síntesis del soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por el método de coprecipitación, con el propósito de lograr una mayor estabilidad térmica se añadió tungstato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>12</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·5H<sub>2</sub>O) al 0.5% peso de W. El material se secó a 110°C durante 24 h y fue calcinado durante 6 h a 500°C. Con el método de impregnación por humedad incipiente fueron depositados el Pt y Ag sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir de soluciones precursoras de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> y AgNO<sub>3</sub>. El contenido de Pt y Ag fue 0.1 y 2% peso, respectivamente. Finalmente el catalizador se redujo en flujo de H<sub>2</sub> a 500°C durante 3 h.

### 2.2. Caracterización

Los catalizadores fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas, textura y área específica se realizó mediante el método BET con fisisorción de N<sub>2</sub> en un equipo Micromeritics (ASAP-2460, Versión 2.01). Las fases cristalinas se obtuvieron en un difractómetro Bruker D8FOCUS. La morfología así como el análisis químico cualitativo y cuantitativo se determinó por microscopia electrónica de barrido (SEM) en un microscopio acoplado a un detector de espectroscopia por dispersión de energía de rayos-X (EDS), marca Jeol, modelo JFM-6701F, empleándose electrones secundarios. Con la finalidad de identificar los estados de oxidación de los metales depositados en cada

material, los catalizadores se caracterizaron por espectroscopia UV-vis.

### 2.2. Actividad catalítica

La producción de H<sub>2</sub> se obtuvo a partir de la reacción de reformado con vapor de etanol (ESR), 800mg de catalizador Ni-Co/Hidrotalcita-WOx fue activado durante 1 h a 450°C. Posteriormente se estudiaron cuatro temperaturas de reacción (450, 500, 550 y 600°C) utilizando N<sub>2</sub> como gas de arrastre. Los productos de reacción se analizaron mediante cromatografía de gases equipado con detectores TCD (Gow-Mac, 580) y FID (Varian 3800).

Las pruebas catalíticas para la HC-SCR de NO se llevaron a cabo en un reactor tubular de lecho fijo; en cada evaluación, el GHSV se varió de 30,000, 70,000 y 100,000 h<sup>-1</sup> y se realizó un barrido de temperatura de 50 a 500°C. La composición de la mezcla de gases de alimentación fue 750 ppm NO, 1750 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 600 ppm CO, 10% CO<sub>2</sub>, 12% H<sub>2</sub>O, 6% O<sub>2</sub> el resto es N<sub>2</sub> con 1%Vol. H<sub>2</sub>. Los productos de reacción fueron analizados en un analizador de emisiones marca CONSINO, modelo FGA-4100.

## 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 3.1. Caracterización de Ni-Co/Hidrotalcita-WOx

Las propiedades texturales del soporte y el catalizador Ni-Co/Hidrotalcita-WOx calcinado se muestran en la Tabla 1. Los materiales tienen un diámetro promedio de poro entre 195 y 269 Å, esto contribuye a que las muestras obtenidas resultaron ser mesoporosas.

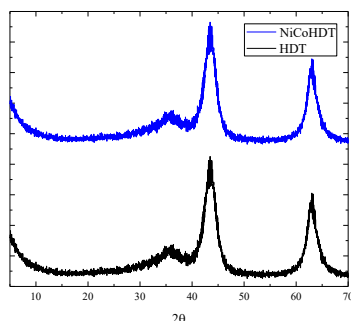
**TABLA 1.** Área BET, volumen y diámetro de poro

Muestras	ABET <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> <sup>b</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> <sup>c</sup> (nm)
HDT450°C	142.62	0.73	19.48
NiCoHDT450°C	124.96	0.79	26.89

<sup>a</sup> Área BET; <sup>b</sup> Volumen de poro; <sup>c</sup> Diámetro de poro

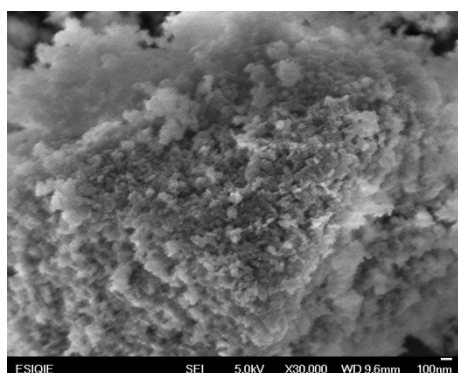
La Figura 2 presenta los patrones de difracción de rayos-X de las muestras calcinadas a 450°C, se detectó MgO (PDF 04-0829), como fase cristalina principal [8]. La fase tipo Hidrotalcita es estable hasta temperaturas alrededor de los 380°C. Al incrementar la temperatura la estructura colapsa obteniéndose una serie de materiales amorfos el cual, al aumentar la temperatura alrededor de 400°C, se observa su reestructuración mediante la destrucción laminar, predominando la estructura del óxido que se encuentra en mayor proporción, en este caso el MgO [9].





**FIGURA 2.** Patrones de difracción de rayos-X de HDT y NiCoHDT calcinados a 450°C

La Figura 3 muestra la micrografía del catalizador NiCoHDT a 450°C con acercamientos de 30,000X. Se puede apreciar morfología tipo placa con la formación de huecos, las placas son aglomerado de pequeñas partículas difícilmente medibles, algo similar fue encontrado por Hong-Yang Zeng en 2008 [10].



**FIGURA 3.** Micrografías del catalizador NiCoHDT con acercamiento de 30,000X.

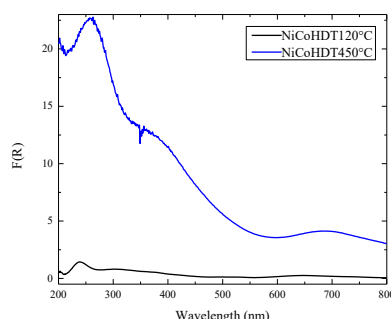
Los resultados del análisis químico cuantitativos de los materiales se muestran en la tabla siguiente (Tabla 2), el oxígeno, el magnesio y la alúmina pertenecen a la composición característica de la Hidrotalcita, estos elementos están presentes en los tres catalizadores. Se tiene también la presencia de silicio en una cantidad muy pequeña

**TABLA 2.** Análisis cuantitativo por EDS del catalizador NiCoHDT a 450°C

Muestras	Elemento (Peso, %)					
	O	Mg	Al	Si	Co	Ni
NiHDT	47.2	26.0	13.2	1.9		11.7
CoHDT	50.7	27.5	14.2	2.7	4.6	
NiCoHDT	47.4	21.0	11.6	2.0	4.3	10.5

Hay que recalcar que los valores encontrados son resultados que indica solo el área analizada y no representan el total del producto.

La Figura 4 muestra los espectros del catalizador fresco y calcinado. Podemos ver que se observa una banda intensa entre 200 y 300 nm y esta se ha atribuido a una banda de transferencia de carga entre el ligando y el metal, ya que el tungstato en soluciones alcalinas está presente como un ion monomérico tetraédrico y esto pudiera aplicarse en este caso ya que las Hidrotalcitas tienen naturaleza básica (pH=11) [11].

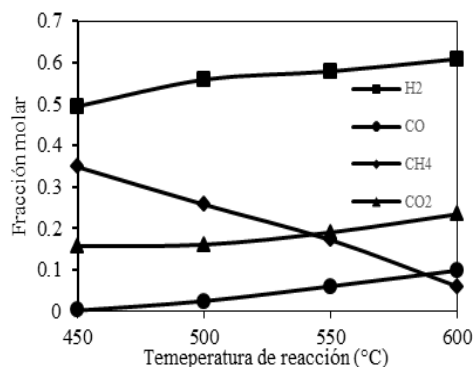


**FIGURA 4.** Espectros UV-vis del catalizador NiCoHDT a 120 y 450°C.

La banda entre 350 y 450 nm es una banda de transición asignada para el grupo Ni-O de NiO [12-13]. Finalmente, la banda entre 650 y 721 nm podría ser atribuida a la presencia de iones  $Ni^{2+}$  en coordinación octaédrica [12-14].

### 3.2. Producción de $H_2$

El catalizador de Ni-Co/Hidrotalcita- $WO_x$  evaluado en la reacción de reformado con vapor de etanol produjo:  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  y  $CO$  a 450, 500, 550 y 600°C. No se detectó etanol en los productos de reacción, debido a que se logró una conversión total. La distribución de los productos de reacción se muestra en la Figura 5.



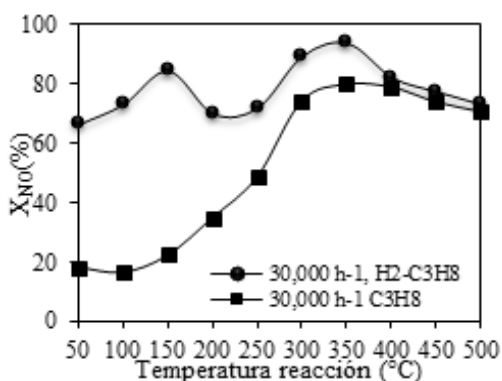
**FIGURA 5.** Fracción molar de los productos de reacción obtenidos del ESR con NiCo/Hidrotalcita- $WO_x$ .



Para todos los casos la conversión de etanol fue al 100%, lo que indica una alta actividad de los catalizadores, tampoco se detectaron compuestos como: etileno, acetileno y formaldehído.

### 3.3. Conversión de NO

Los perfiles de conversión de NO obtenidos en las evaluaciones con la mezcla sintética de gases de emisión se muestran en la Figura 6. Se realizó un barrido de temperatura de 50 a 500°C con un GHSV de 30,000 h<sup>-1</sup>. El catalizador Pt-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>x</sub> evaluado con C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> presento conversiones bajas (20%) a temperaturas menores de 200°C, sin embargo, a 350°C mostro mayor conversión (80%). En el caso del catalizador Pt-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>x</sub> evaluado con la mezcla H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> inicia actividad a temperaturas menores de 100°C, teniendo un máximo a 150°C con 90% de conversión de NO. Entre 180 y 220°C exhiben una mínima reducción probablemente debido al agotamiento de H<sub>2</sub>, pero entre 250 y 350°C la conversión nuevamente aumenta, logrando una conversión del 94% a 350°C, esto debido a la activación de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.



**FIGURA 6.** Conversión de NO en la evaluación del catalizador Pt-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>x</sub>; condiciones: 0.8g de catalizador; GHSV=30,000h<sup>-1</sup>; con H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; de 50-500°C.

### 4. CONCLUSIONES

El uso de H<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> permitió la reducción de NO (90%) a bajas temperaturas utilizando el catalizador Pt-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>x</sub>.

La conversión de NO con el catalizador Pt-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>x</sub> evaluado a 30 000 h<sup>-1</sup> fue más alta con respecto a los evaluados a GHSV más altos.

La distribución de los productos de reacción en la evaluación de reformado con vapor de etanol con el catalizador Ni-Co/Hidrotalcita-WO<sub>x</sub> muestra una alta selectividad (superior al 90%) para la producción de H<sub>2</sub>.

El método para obtener los catalizadores Ni-Co/Hidrotalcita-WO<sub>x</sub> y Ag-Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>x</sub> produjo sólidos mesoporosos con área específica alta y estabilidad térmica.

Se mostró una buena dispersión de Ag y Pt sobre γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>x</sub> y Ni y Co sobre Hidrotalcita-WO<sub>x</sub>, teniendo un tamaño de partícula homogéneo que se evidenció mediante microanálisis EDS y mapeo elemental realizado por SEM.

### AGRADECIMIENTOS

El autor Naomi N. González agradece a sus asesores el Dr. Gustavo A. Fuentes Zurita y al Dr. José L. Contreras por el apoyo brindado durante el desarrollo del presente estudio de investigación. También extiende un profundo agradecimiento a la Dra. Beatriz Zeifert, a la Mtra. Tamara Vázquez y al Dr. Ricardo López por la ayuda dada para poder realizar la caracterización de los materiales.

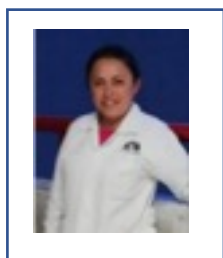
### REFERENCIAS

- [1]. Ma L., Cheng Y., Cavataio G., McCabe R. W., Fu L., y Li J. (2013). Characterization of commercial Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34 catalysts with hydrothermal treatment for NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> in Diesel exhaust. *Chemical Engineering Journal* 225 (2013) 323–330.
- [2]. Twigg M. V. (2007). *Appl. Catal. B Environ* 70 (2007) 2-15.
- [3]. Shrestha S., Harold M. P., Kamasamudram K., Kumar A., Olsson L. and Leistner K. (2016). Selective oxidation of ammonia to nitrogen on bi-functional Cu-SSZ-13 and Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monolith catalyst. *Catalysis Today* 267 (2016) 130–144.
- [4]. Luo J., Kisinger D., Abedi A., and Epling W. S. (2010). Sulfur release from a model Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Diesel oxidation catalyst: Temperature-programmed and step-response techniques characterization. *Applied Catalysis A: General* 383 (2010) 182–191.
- [5]. Hernández T. M. E. Desarrollo de sistemas catalíticos de Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ag/η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-SCR de NO asistida con H<sub>2</sub> bajo operación oxidante para sistemas de control de emisiones de motores diésel o fuentes fijas. (Tesis Doctoral) (2019).
- [6]. Shimizu K., Satsuma A., Hattori T. (2002). *Appl. Catal. B Environ.* 25 (2002) 239-247.
- [7]. Abdulhamid H., Fridell E., Skoglundh M. (2004). *Catal. Today* 30/31 (2004) 161-168.
- [8]. Sánchez-Cantú M., Pérez-Díaz L.M., Hernández-Torres M. E., Cruz-González D. and Tepale-Ochoa N. (2009). MOX, un método sencillo y





- económicamente viable para la obtención de la Hidrotalcita. *Superficies y Vacío* 22(3) (2009) 1-5.
- [9]. Kanezaki E. (1998). Thermal behavior of the hydrotalcite-like layered structure of Mg and Al-layered double hydroxides with interlayer carbonate by means of in situ powder HTXRD and DTA/TG. *Solid State Ionics* 106 (1998) 279–284.
- [10]. Zeng H., Feng Z., Deng X. and Li Y. (2008). Activation of Mg-Al Hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil. *Fuel* 87(3071) (2008) 13-14.
- [11]. Estudio del catalizador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>x</sub> en la conversión de heptano. Contreras L. J. L. Editorial Académica Española, 2012.
- [12]. Damyanova B., Pawelec K., Arishtinova J. L. and Fierro G. *International Journal of Hydrogen Energy*, (2011) 3610635, 10647.
- [13]. Luciene P. R. Profeti. (2014). Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts promoted with noble metals. *Journal of power Sources* 190 (2014) 525–533.
- [14]. Liotta L.F. and Pantaleo G. (2003). CoOx catalysts supported on alumina and alumina-baria: influence of the support on the cobalt species and their activity in NO reduction by C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> in lean conditions. *Applied Catalysis A: General* 245 (2003) 167–177.



**Naomi N. González Hernández.** El desarrollo de este trabajo se llevó a cabo en la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Azcapotzalco. El grupo de trabajo en el que me encuentro pertenece al departamento de energías y estamos en el laboratorio de Procesos de la Industria Química, Edificio “W” tercer piso. Soy estudiante del posgrado en Ciencias e Ingeniería (Ambientales, de Materiales), actualmente me encuentro

cursando el décimo trimestre de mis estudios de doctorado. El área de investigación a la que me dedico es materiales con aplicación en la mitigación de emisiones provenientes de fuentes móviles.





## Simulación de la hidrodinámica de una columna de burbujeo de flujo continuo mediante dinámica de fluidos computacional

**ANA M. GUTIÉRREZ-MAYEN<sup>a</sup>, VALAUR. E. MÁRQUEZ-BAÑOS<sup>b</sup>, ALEJANDRO R. ALONSO-GÓMEZ<sup>c</sup>,  
JORGE RAMÍREZ-MUÑOZ<sup>a\*</sup>**

<sup>a</sup> Depto. de Energía, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Av. San Pablo Xalpa 180 Reynosa Tamaulipas Azcapotzalco, Ciudad de México, 02200, México.

<sup>b</sup> Depto. de Procesos y Tecnología, División de Ciencias Naturales e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana Cuajimalpa, Av. Vasco de Quiroga 4871, Santa Fe Cuajimalpa. Cuajimalpa de Morelos, Ciudad de México, 05348, México.

<sup>c</sup> CONACYT-Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Av. San Pablo Xalpa 180 Reynosa Tamaulipas Azcapotzalco, Ciudad de México, 02200, México.

[\\*jrm@azc.uam.mx](mailto:*jrm@azc.uam.mx)

**RESUMEN** Los reactores multifásicos tipo columna de burbujeo gas-líquido mantienen una amplia área de aplicación a nivel industrial debido a una serie de ventajas que proporcionan tanto en diseño como en funcionamiento. Actualmente se han desarrollado sistemas de tratamiento de aguas residuales con cianuro provenientes de industria minera en este tipo de reactor. Sin embargo, se tiene un conocimiento parcial de los fenómenos involucrados en estos procesos y el entendimiento resulta restrictivo. Aún existen retos importantes en este sistema heterogéneo gas-líquido debido principalmente a la baja solubilidad del ozono en medio acuoso que implica bajas eficiencias globales del proceso. Una de las estrategias a seguir para avanzar en alcanzar un mejor entendimiento de este tipo de reactor e impactar en una mayor eficiencia en la oxidación de cianuro con ozono es la caracterización a detalle de los fenómenos hidrodinámicos usando herramientas CFD, lo cual se aborda en el presente trabajo. En este contexto este trabajo estudia la hidrodinámica gas-líquido, que tiene lugar en una columna de burbujeo de ozonización con un diámetro interno de 9.4 cm y una altura de líquido (fluido de trabajo) de 200 cm, resultando en un volumen de trabajo de 13.8L, operando en continuo en régimen turbulento mediante dinámica de fluidos computacional, a condiciones ambientales. El modelo de la

columna se construyó en Ansys Fluent, empleando un modelo Euler-Euler y acoplado al modelo de turbulencia k- $\epsilon$ . Se consideró el cálculo del coeficiente de arrastre a través del modelo de Ishii-Zuber y se realizaron simulaciones transitorias a dos tiempos de residencia teóricos, con la finalidad de asegurar el estado estacionario de la columna. Mediante estas simulaciones se ha obtenido una descripción de los patrones de flujo, perfiles de fracción volumen de gas y velocidades de ambas fases, además de parámetros hidrodinámicos importantes como el coeficiente de retención de gas ( $E_g$ ) y velocidades promedio a diversas alturas de la columna bajo distintas condiciones de operación. Los datos obtenidos muestran una adecuada correlación con resultados experimentales ya publicados para esta columna.

**PALABRAS CLAVE:** Patrón de flujo, Retención de gas, Simulación CFD

### 1. INTRODUCCIÓN

La minería en México es de las principales actividades que ha estimulado históricamente el desarrollo económico, en el







# Congreso Internacional de Energía 2021

panorama internacional México es el primer productor de plata y el noveno de oro [1].

La lixiviación con cianuro (cianuración) es actualmente el proceso más utilizado y eficaz para extraer oro de los minerales en todo el mundo y seguirá prevaleciendo en los próximos años, mientras que el cianuro es un contaminante tóxico y peligroso cuya presencia en las aguas residuales y los relaves puede afectar gravemente al medio ambiente y a la salud de las comunidades aledañas. CONAGUA señala a la minería entre las principales actividades antropogénicas contaminantes del agua subterránea [2].

El cianuro libre, que es el principal subproducto que resulta de los procesos metalúrgicos, se considera la forma de cianuro más tóxica ya que causa efectos nocivos en concentraciones relativamente bajas. por tanto, se requiere el tratamiento adecuado del cianuro para evitar o minimizar los problemas en el medio receptor [3].

La recuperación y/o eliminación de cianuro es necesaria para reducir las concentraciones de cianuros por debajo de los límites reglamentarios [4]. La norma mexicana NOM-155-SEMARNAT-2007 ha establecido un límite máximo permitido 0.2 mg/L de cianuro total.

Actualmente, una de las tecnologías más favorables para el tratamiento de efluentes de cianuración se encuentra la ozonización, la cual se cataloga como un proceso de oxidación avanzada. Entre las principales ventajas de utilizarlo se encuentran: una descomposición muy rápida y completa de cianuros, cianatos y tiocianatos; ausencia de transporte, almacenamiento y manipulación de productos químicos; sin producción de químicos tóxicos residuales; bajo mantenimiento y mano de obra y simple operación, entre otros [5].

Para lograr el contacto con ozono se utilizan comúnmente en plantas y laboratorios reactores de columnas de burbujeo ofreciendo la ventaja de tener poco mantenimiento, tasas de transferencia de masa razonables con una entrada de energía baja, poco espacio requerido debido a la versatilidad en su geometría y un costo relativamente bajo [6].

Pero a pesar de su estructura relativamente simple, la hidrodinámica que ocurre dentro de las columnas de burbujeo es muy compleja [7] por lo tanto el análisis CFD de

estos reactores resulta ser una herramienta eficiente para describir mejor los fenómenos que tienen lugar en el reactor, para mejorar la comprensión de estudios experimentales y conducir a un diseño de columna más eficiente.

Actualmente se ha avanzado en una gran cantidad de estudios experimentales de degradación de cianuro con ozono, pero existe una carencia de estudios teóricos sobre los fenómenos involucrados en estos procesos.

Una de las estrategias a seguir para avanzar en alcanzar un mejor entendimiento de este tipo de reactor e impactar en una mayor eficiencia en la oxidación de cianuro con ozono es la caracterización a detalle de los fenómenos hidrodinámicos locales y de transferencia de masa usando herramientas CFD.

El uso de herramientas CFD permite estudiar diferentes condiciones de operación para intensificar los procesos de degradación, simular condiciones difíciles de realizar experimentalmente y mejorar el entendimiento de los fenómenos de transferencia de masa locales a lo largo del reactor.

## 2. METODOLOGÍA

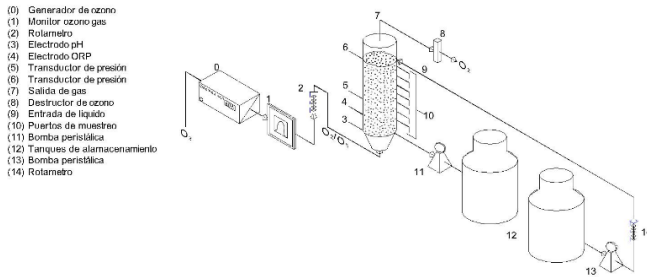
### 2.1 Arreglo experimental empleado por Barriga y colaboradores [8]

La columna de burbujeo que se abordó en este trabajo fue estudiada por Barriga y colaboradores [8], quienes realizaron pruebas experimentales para su caracterización hidrodinámica y la eficiencia de oxidación de cianuro. La columna está elaborada de acrílico transparente con un diámetro interno de 9.4 cm y una altura de líquido (fluido de trabajo) de 200 cm, resultando en un volumen de trabajo de 13.8L. El gas es incorporado al sistema a través de un difusor circular con un tamaño de poro 5  $\mu\text{m}$ , el cual está ubicado en el fondo de la columna y abarca todo el diámetro de la misma.

El arreglo experimental reportado por Barriga y colaboradores [8], se presenta en la Figura 1. En donde se puede distinguir que el suministro del flujo de gas (oxígeno/ozono) proviene de un generador y es controlado mediante un rotámetro. Mientras que una bomba peristáltica alimenta la fase líquida a la columna, midiendo su caudal por



medio de un rotámetro, mientras que otra bomba peristáltica permite mantener el nivel de líquido constante.



**FIGURA 1.** Esquema de la columna de burbujeo reportada por Barriga y colaboradores [8]

La caracterización hidrodinámica de esta columna, consistió en la determinación la Distribución de Tiempos de Residencia (DTR) de la fase líquida por medio de un estudio de pulso de trazadores. También fue determinado el coeficiente de retención de gas, diámetro de burbujas, área superficial y el coeficiente transferencia de masa.

De los experimentos realizados por Barriga y colaboradores [8], se seleccionó una velocidad de líquido de 1 cm/s y velocidades de gas de 0.2, 0.6, 1.0 y 1.3 cm/s. Estas corresponden a la columna operando en continuo, a una temperatura  $21 \pm 1$  °C y un pH de 11. Estos datos fueron tomados como las condiciones de operación para validar las simulaciones del presente trabajo.

## 2.2 Generación de la geometría de la columna y mallado del dominio computacional

La digitalización de la columna de burbujeo se realizó usando el software comercial ANSYS Design Modeler. Se seleccionó como dominio de análisis la región de la columna comprendida entre el distribuidor de flujo de la alimentación y la superficie del líquido, como se muestra en la Figura 2. Además, se muestran los dominios de flujos extraídos para las simulaciones 3D junto con sus mallas computacionales iniciales. La sección cilíndrica está constituida de una altura de 200 cm y un diámetro interno de 9.4 cm. El mallado del dominio computacional se realizó en ANSYS Meshing

utilizando un mallado con elementos predominantemente hexaédricos.

## 2.3 Modelo CFD

El sistema de ecuaciones diferenciales parciales y algebraicas formado por las ecuaciones (1) a la (21), representan el flujo transitorio gas-líquido se modela utilizando un modelo enfoque Euleriano-Euleriano, en el que la ecuación de transporte de masa (1) y la ecuación de transporte de cantidad de movimiento (2) se resuelven para cada fase  $q$ , donde  $q = G$  (fase gaseosa) y  $L$  (fase líquida) [9] [10].

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_q \rho_q) + \nabla \cdot (\alpha_q \rho_q \vec{v}_q) = \sum_{p=1}^n (\dot{m}_{pq} - \dot{m}_{qp}) \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_q \rho_q \vec{v}_q) + \nabla \cdot (\alpha_q \rho_q \vec{v}_q \vec{v}_q) = \nabla \cdot \tau_q - \alpha_q \nabla P + \alpha_q \rho_q \vec{g} + \sum_{p=1}^n (\vec{R}_{pq} + \dot{m}_{pq} \vec{v}_p - \dot{m}_{qp} \vec{v}_q) + (\vec{F}_q + \vec{F}_{L,q} + \vec{F}_{V,q}) \quad (2)$$

Donde para la fase  $q$ ,  $\alpha_q$  es la fracción de volumen,  $\rho_q$  la densidad,  $\vec{v}_q$  el vector de velocidad,  $\dot{m}_{pq}$  es el transporte de masa de la fase  $p$  a la  $q$ , y  $\dot{m}_{qp}$  es la tasa de transporte de masa de la fase  $q$  a la fase  $p$ . Además,  $P$  es la presión,  $\vec{g}$  es la constante de gravedad,  $\vec{R}_{pq}$  es la fuerza de interacción entre las dos fases,  $\vec{F}_q$  es una fuerza externa volumétrica (por ejemplo, el Coriolis y la fuerza centrífuga),  $\vec{F}_{L,q}$  es una fuerza de elevación,  $\vec{F}_{V,q}$  es una fuerza de masa virtual,  $\tau_q$  es el tensor esfuerzo-deformación de la fase  $q$ -ésima. Este último se puede expresar de la siguiente manera [10].

$$\tau_q = \alpha_q \mu_{q,eff} \left[ \nabla \vec{v}_q + (\nabla \vec{v}_q)^T \right] \quad (3)$$

donde  $\mu_{q,eff}$  es la viscosidad efectiva de la fase  $q$ , que consiste en una viscosidad molecular ( $\mu_q$ ) y una viscosidad turbulenta ( $\mu_{q,T}$ ) [11], es decir,

$$\mu_{q,eff} = \mu_q + \mu_{q,T} \quad (4)$$



# Congreso Internacional de Energía 2021

En este trabajo, se asume que la única fuerza de volumen externa que contribuye al flujo es la gravedad, es decir,  $\vec{F}_q = 0$ . Se considera que la fuerza de sustentación es insignificante en comparación con la fuerza de arrastre, por lo tanto  $\vec{F}_{L,q} = 0$ , y la fuerza de masa virtual se consideró constante,  $\vec{F}_{V,q} = 0.5$ .

La fuerza interfacial será calculada por

$$\sum_{p=1}^n \vec{R}_{pq} = \sum_{p=1}^n K_{pq} (\vec{v}_p - \vec{v}_q) \quad (5)$$

donde  $K_{pq}$  es el coeficiente de intercambio de la cantidad de movimiento de la interfaz, que, a su vez, se calculó de la siguiente manera:

$$K_{pq} = \frac{3}{4} \rho_q \alpha_q \alpha_p \frac{C_D}{d_b} |\vec{v}_p - \vec{v}_q| \quad (6)$$

Siendo,  $C_D$  es el coeficiente de arrastre, el cual se calcula mediante el modelo el modelo Ishii-Zuber, este modelo considera la deformación de la burbuja, no tiene parámetros ajustables y correlaciona bien con los datos experimentales. Este modelo considera tres geometrías de burbujas diferentes: esférica, elipsoidal y casquete esférico. Para el régimen esférico, el coeficiente de arrastre es una función del número de Reynolds modificado, expresado por [12]:

$$C_D^{\text{sphere}} = \frac{24}{Re} (1 + 0.15 Re_m^{0.687}), \quad Re_m = \frac{\rho_l |\vec{v}_s - \vec{v}_l| d_g}{\mu_m} \quad (7)$$

y

$$K_{pq} = \frac{3}{4} \rho_q \alpha_q \alpha_p \frac{C_D}{d_b} |\vec{v}_p - \vec{v}_q| \quad (8)$$

$$C_D^{\text{sphere}} = \frac{24}{Re} (1 + 0.15 Re_m^{0.687}), \quad Re_m = \frac{\rho_l |\vec{v}_s - \vec{v}_l| d_g}{\mu_m} \quad (9)$$

$$\mu_m = \mu_l \left( 1 - \frac{\alpha_g}{\alpha_{gm}} \right)^{-2.5 \alpha_{gm} \mu^*}, \quad \mu^* = \frac{\mu_g + 0.4 \mu_l}{\mu_g + \mu_l} \quad (10)$$

Donde  $d_g$  es el diámetro de la burbuja;  $\vec{U}_1$  y  $\vec{U}_g$  son los vectores de velocidad para las fases continua y dispersa, respectivamente;  $\mu_1$  y  $\mu_g$  son la viscosidad de ambas fases;  $\mu_m$  es la viscosidad de la mezcla y  $\alpha_{gm}$  es el valor máximo de empaquetamiento, que es igual a la unidad para una fase fluida dispersa.

En el régimen de partículas distorsionadas, el coeficiente de arrastre,  $C_D^{\text{dist}}$ , es prácticamente constante e independiente del número de Reynolds; sin embargo, depende de la forma de la partícula, que es una función del grupo adimensional Eötvös, como sigue:

$$Eo = \frac{g \Delta \rho d_g^2}{\sigma} \quad (11)$$

donde  $\Delta \rho = \rho_1 - \rho_g$ ,  $g$  es la aceleración de la gravedad y  $\sigma$  es la tensión superficial.

Para las burbujas con forma elipsoidal y de tapa,  $C_D$  se expresa como:

$$C_D^{\text{ellipse}} = \frac{2}{3} Eo^{1/2} E(\alpha_g) \quad (12)$$

$$C_D^{\text{cap}} = \frac{8}{3} (1 - \alpha_g)^2 \quad (13)$$

$E(\alpha_d)$  es el término de corrección:

$$E(\alpha_g) = \frac{(1 + 17.67 f(\alpha_g)^{6/7})}{18.67 f(\alpha_g)^{6/7}}, \quad f(\alpha_g) = \frac{\mu_l}{\mu_m} (1 - \alpha_g)^{1/2} \quad (14)$$

Así, el coeficiente de arrastre según el modelo de Ishii-Zuber se expresa como:

$$C_D = \max(C_D^{\text{sphere}}, C_D^{\text{dist}}) \quad (15)$$

$$C_D^{\text{dist}} = \min(C_D^{\text{ellipse}}, C_D^{\text{cap}}) \quad (16)$$

Por lo tanto,

$$C_D = \left( \max \left( \frac{24}{Re_m} (1 + 0.15 Re_m^{0.687}), \min \left( \frac{2}{3} Eo^{1/2} E(\alpha_g), \frac{8}{3} (1 - \alpha_g)^2 \right) \right) \right) \quad (17)$$



Por lo general, la lubricación de la pared, la masa virtual, la dispersión turbulenta y la fuerza de elevación son mucho más pequeñas que la fuerza de arrastre y se pueden despreciar.

La turbulencia dentro del reactor se aproximará con el modelo  $\kappa$ - $\varepsilon$  estándar. En este modelo, la viscosidad de turbulencia para la fase líquida se puede calcular usando

$$\mu_{T,L} = \rho_L C_\mu \frac{\kappa_L^2}{\varepsilon_L} \quad (18)$$

La energía cinética de la turbulencia ( $\kappa_L$ ) y la tasa de disipación de la turbulencia ( $\varepsilon_L$ ) se describen como:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_i \rho_i \kappa_i) + \nabla \cdot (\alpha_i \rho_i \vec{v}_i \kappa_i) = \nabla \cdot \left[ \alpha_i \left( \mu_i + \frac{\mu_{T,L}}{\sigma_\kappa} \right) (\nabla \kappa_i) \right] + \alpha_i G_{L,\kappa} - \alpha_i \rho_i \varepsilon_i \quad (19)$$

y

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_i \rho_i \varepsilon_i) + \nabla \cdot (\alpha_i \rho_i \vec{v}_i \varepsilon_i) = \nabla \cdot \left[ \alpha_i \left( \mu_i + \frac{\mu_{T,L}}{\sigma_\varepsilon} \right) (\nabla \varepsilon_i) \right] + \frac{\alpha_i \varepsilon_i}{\kappa_i} (C_{1\varepsilon} G_{L,\kappa} - C_{2\varepsilon} \rho_i \varepsilon_i) \quad (20)$$

donde  $G_{L,\kappa}$  se define como

$$G_{L,\kappa} = \mu_{T,L} \left[ \nabla \vec{v}_L + (\nabla \vec{v}_L)^T \right] : \nabla \vec{v}_L \quad (20)$$

En las simulaciones se utilizaron constantes de modelo turbulento estándar:  $C_\mu=0.09$ ,  $\sigma_\kappa=1.0$ ,  $\sigma_\varepsilon=1.3$ ,  $C_{1\varepsilon}=1.44$  and  $C_{2\varepsilon}=1.92$ . La viscosidad de turbulencia para la fase gaseosa se calculó como

$$\mu_{T,G} = \left( \frac{\rho_G}{\rho_L} \right) \frac{\mu_{T,L}}{\sigma} \quad (21)$$

## 2.4 Condiciones iniciales y de frontera

Como condición inicial se consideró que no hay movimiento en la fase líquida. En las entradas, se especificaron las velocidades de operación.

Como condición de frontera, en la entrada de líquido, la velocidad del líquido es constante con una fracción de volumen de gas de cero, mientras que la velocidad de la fase gas es cero. En la salida, se especificará la condición de frontera de presión con un valor de cero. Para el difusor, se establece la condición de entrada del gas con una fracción de volumen de esta fase de 1.

En la pared, las velocidades tangencial y normal de la fase líquida se establecerán con un valor de cero (condición

de no deslizamiento). Como condición de superficie se estableció degassing.

## 2.5 Métodos de solución

Como método de solución se implementó el esquema SIMPLE phase coupled, el esquema QUICK para la fracción volumen de gas y una discretización de segundo orden para el resto de variables. Las simulaciones se realizaron en estado transitorio a 3 tiempos de residencia del reactor para alcanzar el estado estacionario con un tamaño de paso de 0.01s.

## 3. RESULTADOS

### 3.1 Independencia de malla

Para lograr la independencia de malla se incrementó su densidad (duplicando el número de elementos), se repitió el proceso hasta tener una solución que sea independiente de la densidad de la malla. Si los resultados no cambian de manera considerable se escoge la malla de menor número. Si, por otro lado, existe discrepancia considerable entre las diferentes soluciones se probará una malla más fina hasta que se cumpla el criterio establecido. Con este fin se llevaron a cabo simulaciones con cuatro mallas hasta garantizar la convergencia de la solución, estas mallas se presentan en la Figura 2 y número de elementos en la Tabla 1.

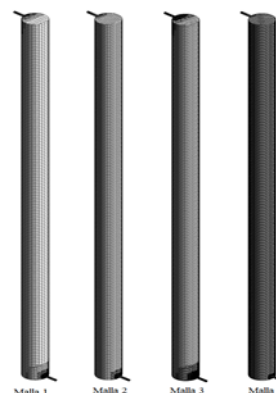


FIGURA 2. Mallas computacionales iniciales para la columna de burbujeo

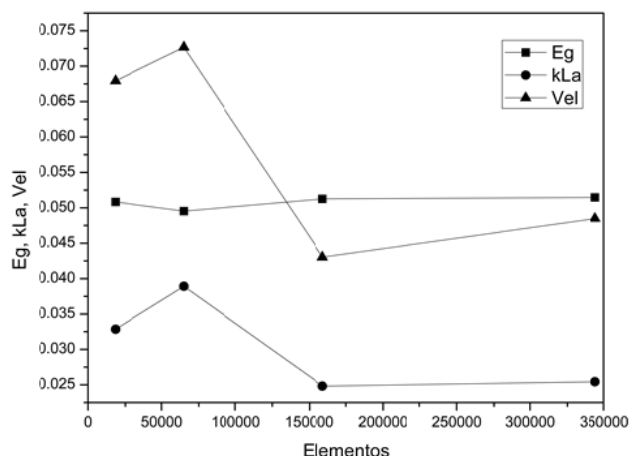
**TABLA 1.** Elementos de cada malla analizada.

Elementos	Malla 1	Malla 2	Malla 3	Malla 4
	18521	65692	159274	344218

Se extrajeron para cada malla los valores del coeficiente de retención de gas (Eg), velocidad promedio de la fase líquido y el coeficiente de transferencia de masa ( $k_L a$ ) a través de la teoría de la penetración Higbie, con la ecuación (22):

$$k_L a = \frac{2\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{\rho_L \varepsilon_L}{\mu_L} \right)^{0.25} \left( \frac{6\alpha_G}{d_b} \right) \quad (22)$$

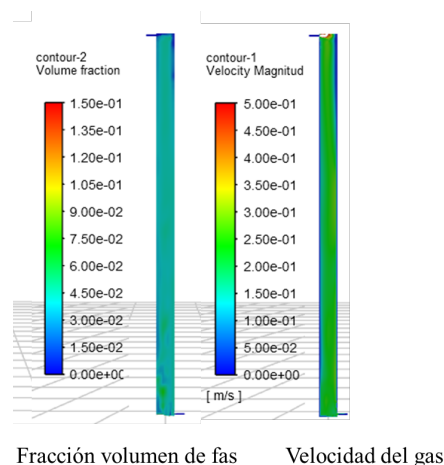
Los resultados de este análisis se presentan en la Figura 3, donde se puede distinguir que entre las mallas 3 y 4 la diferencia entre los resultados es muy poca, por lo que puede decir que a partir de este número de elementos las mallas se encuentran en la región asintótica, una diferencia menor al 5% entre los valores obtenidos.



**FIGURA 3.** Parámetros hidrodinámicos en función del número de elementos en la malla.

### 3.2 Cálculo de los parámetros hidrodinámicos.

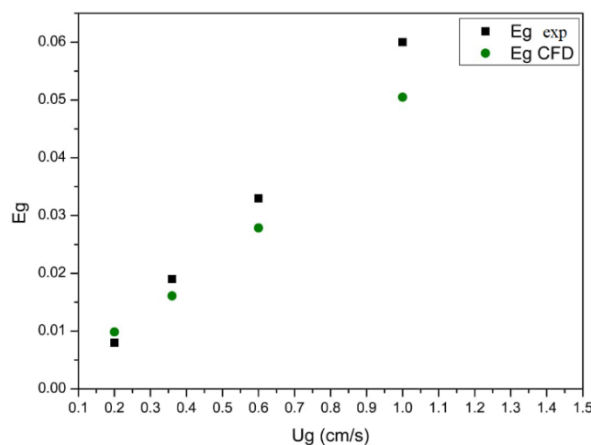
En la Figura 4 se presentan los contornos en el eje XY de la fracción volumen de gas y velocidad de la fase gas, en donde se puede notar que existe de una distribución homogénea del gas, sin corrientes preferentes dentro de la columna.



**FIGURA 4.** Contornos de Fracción volumen gas y velocidad del gas

Lo anterior es concordante con los resultados experimentales en el intervalo de velocidades del gas analizado, donde predomina el régimen de burbujeo homogéneo.

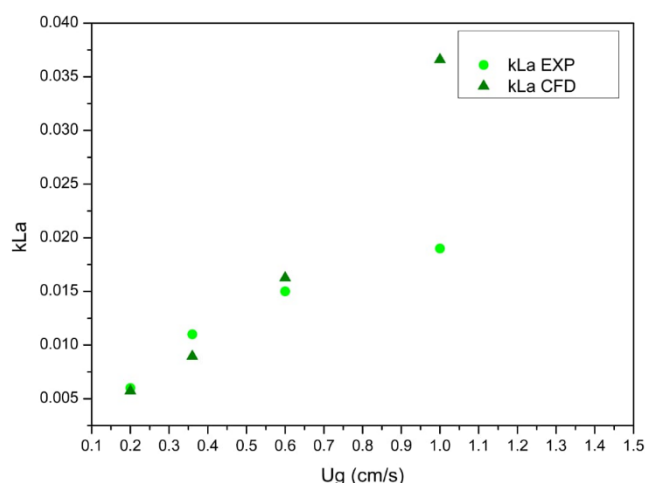
Por otro lado en la Figura 5, se comparan los valores experimentales y de simulación CFD para el coeficiente de retención de gas. Notándose que un incremento lineal en el Eg en función de la velocidad del gas, también se puede distinguir el modelo CFD es más preciso para velocidades superficiales del gas más pequeñas, sin embargo el error máximo es del 15% para la velocidad de gas de 1 cm/s.



**FIGURA 5.** Comparación de entre los datos experimentales y de simulación para el Eg.



En el caso de  $k_La$  en la Figura 6 se compararon los resultados obtenidos por simulación CFD con los resultados experimentales empleando el método de dispersión axial, nuevamente se distingue una buena correlación entre los datos experimentales y la simulación de bajas velocidades de gas, sin embargo el comportamiento de los datos experimentales cambia de pendiente a la velocidad de 1 cm/s, lo cual no es reproducido por el modelo CFD.



**FIGURA 6.** Comparación de entre los datos experimentales y de simulación para el coeficiente de transferencia de masa ( $s^{-1}$ ).

## 4. CONCLUSIONES

Con el modelo computacional se obtiene una descripción de la fracción volumen de gas, perfiles de velocidad y  $k_La$  en la columna de burbujeo estudiada. El modelo CFD propuesto muestra una adecuada predicción de los parámetro de interés a velocidades de gas menores a 0.6 cm/s. El modelo computacional estudiado es de gran utilidad para el análisis de reactores de columna de burbujeo ya que permite una mejor comprensión de la hidrodinámica y del efecto de diferentes condiciones de operación en procesos de oxidación.

## AGRADECIMIENTOS

AMGM agradece al CONCAYT por la beca de estudios de posgrado.

## REFERENCIAS

- [1] CAMIMEX. (2019). Informe anual- CAMIMEX. *Obtenido de CAMIMEX (Cámara Minera de México)*.
- [2] Gómez, C., & Peláez, J. (2020). MINERÍA EN MÉXICO: Despojo, contaminación, conflictos y movilización. *Dialogos Ambientales*.
- [3] Hou, D., Liu, L., Yang, Q., Zhang, B., Qiu, H., Ruan, S., Yilmaz, E. (2020). Decomposition of Cyanide from Gold Leaching Tailings by Using Sodium Metabisulphite and Hydrogen Peroxide. *Advances in Materials Science and Engineering, 2020*, 1-7. doi: 10.1155/2020/5640963
- [4] Dash, R., Gaur, A., & Balomajumder, C. (2009). Cyanide in industrial wastewaters and its removal: a review on biotreatment. *J Hazard Mater, 163*(1), 1-11. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.051
- [5] Carrillo, & Soria, A. (2001). Destruction of cyanide by ozone in two gas-liquid contacting systems. *ejmp & ep (European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection), 1*(1), 55-63.
- [6] Chen, Y. H., Chang, C. Y., Chiu, C. Y., Huang, W. H., Yu, Y. H., Chiang, P. C., . . . Chen, J. N. (2002). Dynamic Model of Ozone Contacting Process with Oxygen
- [7] Fletcher, D., McClure, D., Kavanagh, J., & Barton, G. (2017). CFD simulation of industrial bubble columns: Numerical challenges and model validation successes. *Applied Mathematical Modelling, 44*, 25-42. doi: 10.1016/j.apm.2016.08.033
- [8] Barriga, F., Nava, F., & Uribe, A. (2006). Cyanide oxidation by ozone in a steady-state flow bubble



## Congreso Internacional de Energía 2021

---

column. *Minerals Engineering*, 19(2), 117-122.  
doi: 10.1016/j.mineng.2005.09.001

- [9] Du, W., Bao, X., Xu, J., & Wei, W. (2006). Computational Fluid Dynamics (CFD) Modeling of Spouted Bed: Assessment of Drag Coefficient Correlations. *Chemical Engineering Science*, 61, 1401-1420. doi: 10.1016/j.ces.2005.08.013
- [10] FLUENT, A., ANSYS FLUENT User's Guide, Release 17.1. 2016, Lebanon, NH: ANSYS Inc.
- [11] Cerri, M., Futiwaki, L., Jesus, C., Cruz, A., & Badino, A. (2008). Average shear rate for non-Newtonian fluids in a concentric-tube airlift bioreactor. *Biochemical Engineering Journal*, 39, 51-57. doi: 10.1016/j.bej.2007.08.009
- [12] Silva, M., d'Ávila, M., & Mori, M. (2011). CFD modelling of a bubble column with an external loop in the heterogeneous regime. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 89, 671-681. doi: 10.1002/cjce.20417
- [13] Tabib, M. V., Roy, S. A., & Joshi, J. B. (2008). CFD simulation of bubble column—An analysis of interphase forces and turbulence models. *Chemical Engineering Journal*, 139(3), 589-614. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.09.015>
- [14] Rampure, M. R., Kulkarni, A. A., & Ranade, V. V. (2007). Hydrodynamics of Bubble Column Reactors at High Gas Velocity: Experiments and Computational Fluid Dynamics (CFD) Simulations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(25), 8431-8447. doi: 10.1021/ie070079h





## Análisis del desempeño hidrodinámico de tres impulsores axiales en el mezclado de fluidos no Newtonianos

ADRIANA P. HERRERA-MENDOZA <sup>1</sup>, VALAUR E. MÁRQUEZ-BAÑOS <sup>2</sup>, ROMÁN GUADARRAMA-PÉREZ <sup>2</sup>, JOSÉ J. VALENCIA-LÓPEZ <sup>2</sup>, ALEJANDRA M. VENGOCHEA-PIMIENTA <sup>3</sup>, JORGE RAMÍREZ-MUÑOZ <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Depto. de Energía, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Av. San Pablo Xalpa 180 Reynosa Tamaulipas Azcapotzalco, Ciudad de México, 02200, México.

<sup>2</sup> Depto. de Procesos y Tecnología, División de Ciencias Naturales e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana Cuajimalpa, Av. Vasco de Quiroga 4871, Santa Fe Cuajimalpa. Cuajimalpa de Morelos, Ciudad de México, 05348, México.

<sup>3</sup> Grupo de Investigación GISA, Facultad de Ingeniería, Universidad de La Guajira, Km. 5 Vía a Maicao, Riohacha, La Guajira, 440001, Colombia.

Autor de Correspondencia: Jorge Ramírez-Muñoz (e-mail: jrm@azc.uam.mx).

**RESUMEN** Los impulsores axiales suelen ser un grupo impulsores de amplio uso en la industria, sin embargo su caracterización hidrodinámica empleando fluidos de proceso no newtonianos ha sido escasa. En este trabajo se comparó el desempeño hidrodinámico de tres impulsores comúnmente usados en la industria: impulsor de cuatro paletas inclinadas a 45° (PBT4), impulsor de seis paletas inclinadas a 35° (PBT6), e impulsor de alta eficiente de tres paletas inclinadas y puntas curvadas tipo Chemineer (HE3). Para ello se utilizó Dinámica de Fluidos Computacionales (CFD, por sus siglas en inglés) y mediciones experimentales de consumo de potencia. El estudio se realizó en un tanque cilíndrico de 4 L operando en régimen turbulento (i.e., números de Reynolds,  $Re > 14,000$ ) usando fluidos newtonianos no newtonianos adelgazantes. Se encontró que en régimen turbulento tanto para el fluido newtoniano como el no newtoniano, el número de potencia es mayor para el impulsor PBT4 y el menor para el PBT6. El número de bombeo fue mayor para el impulsor PBT4 y el menor para el PBT6 en ambos fluidos. La relación de efectividad de mezclado ( $N_Q/N_P$ ) que se encontró es que el impulsor HE3 de Chemineer tiene el mayor valor para el fluido newtoniano mientras que para el fluido no newtoniano los valores son muy similares para los impulsores PBT4 y HE3.

**PALABRAS CLAVE:** Tanque agitado, Simulación CFD, Fluidos pseudoplásticos.

### 1. INTRODUCCIÓN

El mezclado y agitación es una de la operaciones unitarias más comunes en la industria, generalmente se realiza en tanques agitados mecánicamente en donde el movimiento del fluido es producido por el giro de un impulsor conectado a una flecha. En procesos de limitados por bombeo (transferencia de calor, suspensión de sólidos y mezcla de fluidos miscibles) el uso de impulsores de flujo axial suele ser la mejor alternativa, debido a que imparten una adecuada circulación en todo el tanque, además de prevenir la sedimentación de sólidos [1].

En la industria de pinturas y recubrimientos estos impulsores suelen ser empleados bajo distintas condiciones de operación y fluidos de proceso de reología cambiante [2]. Sin embargo actualmente se desconoce su desempeño hidrodinámico e impacto que tiene sobre procesos de manufactura de recubrimientos específicos. Debido a este desconocimiento, la toma de decisiones posterior a la evaluación de la calidad, color y desempeño de los materiales no resulta eficaz, estos conlleva a que las muestras evaluadas en repetidas ocasiones no son representativas. Cuando la toma de decisiones no es la adecuada, se presentan detractores para la liberación y envase de los materiales como reprocesos que generan un incremento en el tiempo de proceso de cada producto manufacturado, impactando directamente en el costo de producción y número de recursos necesarios.

Por esta razón en el presente trabajo se analizaron tres impulsores comúnmente usados en la industria de pinturas:



impulsor de cuatro paletas inclinadas a 45° (PBT4), impulsor de seis paletas inclinadas a 35° (PBT6), e impulsor de alta eficiente de tres paletas inclinadas y puntas curvadas tipo Chemineer (HE3).

Con el fin de tener el mayor impacto en los resultados, se empleó como fluido de prueba uno de los recubrimientos con mayor volumen de producción en una planta de manufactura de pinturas automotrices, caracterizando su reología y posteriormente estudiando el comportamiento hidrodinámico de dicho recubrimiento en tres configuraciones de tanques de mezclado instalados en la planta mediante simulaciones de Dinámica de Fluidos Computacional (CFD, por sus siglas en inglés).

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1 Sistema experimental.

El sistema de mezclado estudiado se compone de un tanque de acero inoxidable encaquetado y equipado con cuatro deflectores igualmente espaciados con un ancho de 1 cm y espesor de 1 mm, el tanque tiene fondo torisférico y con diámetro interno de  $T=165$  mm. El volumen del fluido de trabajo durante todos los experimentos fue de 3.8 L. La agitación fue provista mediante un equipo de agitación Dispermat® AE01, el cual cuenta con una potencia nominal de 0.75 HP y rota en sentido de las manecillas del reloj en un intervalo de operación entre  $N=30$ -10,000 RPM.

Las relaciones geométricas adimensionales correspondientes a la distancia del fondo del tanque al centro del impulsor ( $C$ ), altura de líquido en reposo ( $Z$ ) y diámetro del impulsor que se usaron se presentan en la Tabla 1.

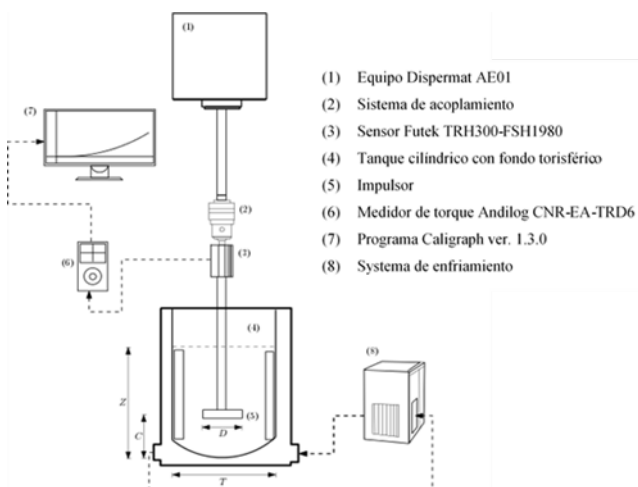
**TABLA 1. Relaciones geométricas adimensionales de las configuraciones analizadas**

Impulsor	$C/T$	$Z/T$	$D/T$
PBT4	0.39	1	0.38
PBT6	0.11	1	0.32
HE3	0.39	1	0.38

Para las mediciones de torque, se acopló un medidor de torque dinámico Futek® TRH300-FSH1980 al eje de rotación. Este instrumento permite mediciones de torque dinámico de hasta 3,000 RPM, tiene una capacidad máxima de 6 N·m y una resolución de 6 mN·m, mientras que cuenta con una precisión del 0.5% en toda la escala de su intervalo de medición.

Las mediciones de torque ( $\Gamma$ ) fueron obtenidas en tiempo real mediante un transductor Andilog® modelo CNR-EA-TRD6 y enviadas a una computadora en la que fueron procesadas mediante el software Caligraph® versión 1.3.0. El arreglo experimental antes mencionado se presenta a detalle en el esquema mostrado en la Figura 1.

**FIGURA 1. Esquema del arreglo experimental**



En cada medición experimental se almacenaron veinte mediciones de torque por segundo durante 60 s, y el valor promedio del torque se usó para calcular la potencia mecánica suministrada al fluido ( $P$ ) mediante la ecuación (1).

$$P = 2\pi N\Gamma \quad (1)$$

La temperatura de trabajo del fluido de trabajo se fijó a 25° C y se controló circulando un fluido de enfriamiento/calentamiento a través de la chaqueta del tanque, la cual se acopló a un baño de enfriamiento/calentamiento marca Scorpion Scientific, modelo A20300 de 11 L de capacidad.

### 2.2 Caracterización de fluido de trabajo

Como fluidos de trabajo se utilizó agua potable y un recubrimiento blanco. Las propiedades (densidad y viscosidad) del agua de 25° fueron tomadas de la literatura [4]. La densidad el recubrimiento blanco midió mediante un gravimétrico empleando un probeta graduada, obtenido un valor de 1157 kg/m³, mientras que su reología se caracterizó en un reómetro Anton Paar MCR 301 empleando la geometría de platos a una temperatura constante de 25°C con un intervalo de corte de 0.01 a 3000 s⁻¹. De la curva de flujo obtenida se ajustaron los datos experimentales al modelo de ley de potencia. Los parámetros obtenidos a este modelo fueron



$m=6.3929 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$  y  $n=0.3704$ , con un coeficiente de correlación de  $R^2=0.996$  que demuestra un ajuste muy cercano a los datos experimentales, correspondiendo al intervalo de tasa de corte de  $0.0345$  a  $4132 \text{ s}^{-1}$ . De acuerdo al valor obtenido de  $n$  el fluido se considera adelgazante, lo cual corresponde al comportamiento de los recubrimientos en la industria.

## 2.3 Simulaciones CFD

El sistema de mezclado se digitalizó empleando el módulo Ansys®-Design Modeler. Una vez extraído el dominio de flujo, se construyó la malla computacional usando el módulo Ansys®-Meshing estableciéndose el origen del sistema de coordenadas cartesianas en el centro de los impulsores.

El modelo que describe el movimiento del fluido para resolver el dominio computacional se define en el módulo de Fluent y se tomaron las siguientes consideraciones:

- Régimen de flujo turbulento
- Condiciones isotérmicas
- Estado estacionario
- Flujo incompresible
- La superficie libre no genera vórtice
- Rotación del fluido en sentido contrario de las manecillas del reloj

La región de rotación se estableció en los volúmenes definidos alrededor del impulsor. En las paredes del impulsor y la flecha se implantó una condición de rotación. Las paredes del tanque y los deflectores se mantuvieron estáticas asignando la condición de no deslizamiento. Finalmente la superficie del líquido se definió con un esfuerzo de corte cero, es decir, se despreció la transferencia de momento entre el líquido y el aire [4].

La solución que se obtiene usando Ansys-Fluent 17.1 es mediante un proceso iterativo, en este caso el método de solución utilizado fue un algoritmo acoplado presión-velocidad, una discretización tipo QUICK para los términos de velocidad y PRESTO! para los términos de presión. En la aproximación de gradiente se utilizó mínimos cuadrados basados en celdas. El criterio de convergencia en los residuales fue por un valor por debajo de  $10^{-5}$ .

El análisis de independencia de malla, para la selección de la malla más adecuada y su validación consiste en comparar los resultados numéricos obtenidos de la simulación de los parámetros hidrodinámicos de interés a medida que se incrementa el número de elementos de la malla, y éstos a su vez se comparan con mediciones experimentales propias o con datos reportados en la literatura. La malla se considera independiente cuando la variación del parámetro analizado

cambia muy poco (alrededor del 3%) con respecto a la malla más densa.

Una vez obtenido el campo de flujo a partir de la solución numérica del modelo, se pueden graficar variables de interés como los perfiles de presión, componentes de la velocidad, tasa de corte, viscosidad, torque y otras variables locales. En este proyecto, a partir del torque numérico se calculó la potencia suministrada por el agitador (P) al fluido usando la ecuación (1) y a partir de esta es calculado el número de potencia [1]:

$$N_p = \frac{P}{\rho N^3 D^5} \quad (2)$$

El bombeo inducido por cada impulsor axial evaluado se calculó a partir del campo de velocidad numérico mediante la ecuación (3), esto con el fin hacer una comparación entre los tres impulsores para cada uno de los fluidos evaluados [4]

$$Q = 2\pi r \int v_a dr \quad (3)$$

El número de bombeo es la relación de la capacidad de bombeo y el flujo volumétrico [5].

$$N_Q = \frac{Q}{ND^3} \quad (4)$$

Tradicionalmente, la relación  $N_Q/N_P$  es utilizada para comparar la eficiencia de diferentes impulsores, y se acepta en la literatura que un impulsor con mayor valor de  $N_Q/N_P$  exhibirá un mejor desempeño para procesos limitados por bombeo [6].

## 3. RESULTADOS

### 3.1 Análisis de independencia de malla

Para garantizar que los resultados numéricos sean independientes del número de elementos en la malla se construyeron cuatro mallas por cada sistema de agitación evaluado, cada una con diferente número de elementos. Con el incremento del número de elementos de cada malla la malla más densa se incrementaba aproximadamente al doble tal como se puede ver en la Tabla 2.

Para determinar la malla que era independiente del número de elementos, se realizaron simulaciones numéricas para estas cuatro mallas usando el fluido newtoniano al mayor número de Reynolds evaluado en este estudio ( $Re=66,000$ ). A partir de los resultados de las simulaciones de las cuatro mallas se extrajeron los valores de los perfiles locales de velocidad.



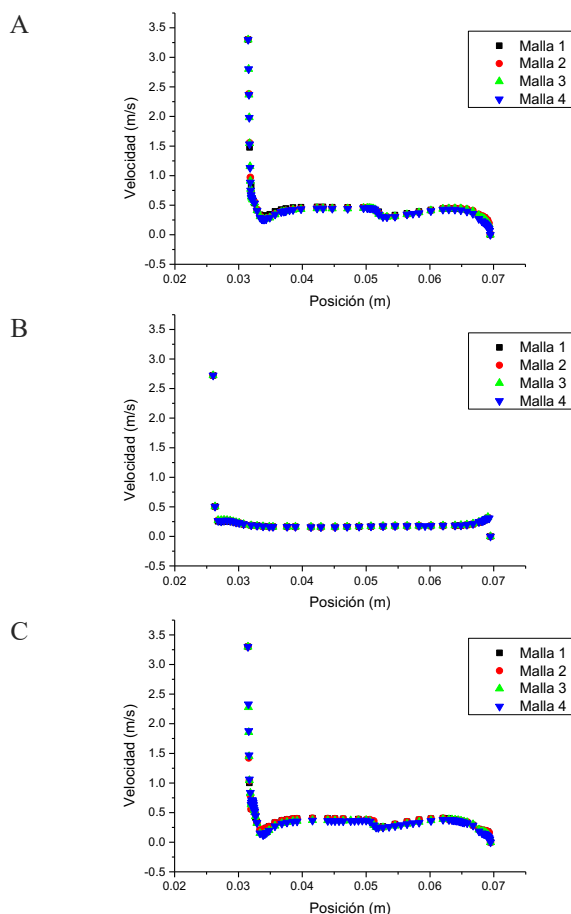




**TABLA 2.** Número de elementos de las mallas analizadas para cada configuración.

Impulsor	Malla 1	Malla 4	Malla 3	Malla 4
PBT4	1,526,525	3,670,266	8,442,387	16,146,208
PBT6	1,384,639	3,209,293	6,695,622	12,423,038
HE3	1,076,292	2,263,170	4,719,829	9,753,183

Los valores del perfil de velocidad mostrados en la Figura 2 muestran que para esta variable la independencia de malla se alcanza en la malla 2, notándose que en la punta del impulsor se predice el mismo valor máximo de la velocidad y coincidiendo también en el resto del perfil radial.



**FIGURA 2.** Velocidad local de un perfil radial para el impulsor A) PBT4, B) PBT6 y C) HE3 para análisis de independencia de malla con fluido newtoniano.

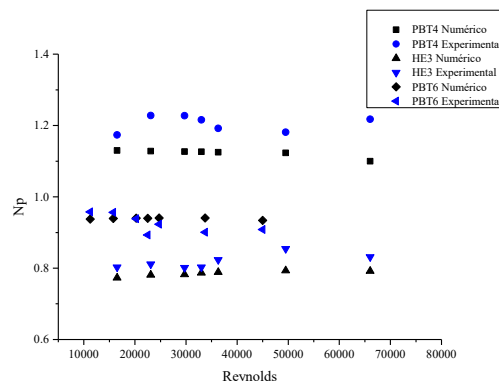
De este análisis se ha designado a la malla 2 como mallas independientes para los impulsores PBT4 y PBT6 y a la malla 3 para el impulsor HE3.

## 3.2 Análisis de la potencia consumida

Con la finalidad de validar los resultados numéricos obtenidos de los modelos computacionales de cada uno de los tres sistemas de agitación evaluados, se realizaron las simulaciones con las mallas computacionales seleccionadas tanto para el fluido newtoniano como para el no newtoniano.

Para el fluido newtoniano se analizó el intervalo de número de Reynolds entre 10,000 y 66,000, de donde se extrajeron valores de  $N_p$ . Para el fluido no newtoniano, dado que no existe consenso en la literatura para reportar las curvas de potencia de fluidos no newtonianos adelgazantes en el régimen turbulento, los datos se presentan en forma potencia suministrada en función de la velocidad de agitación. Para este tipo de fluido, se abarcó una velocidad de agitación entre 250 y 550 RPM y se extrajeron los valores de potencia ( $P$ ) a partir del torque numérico.

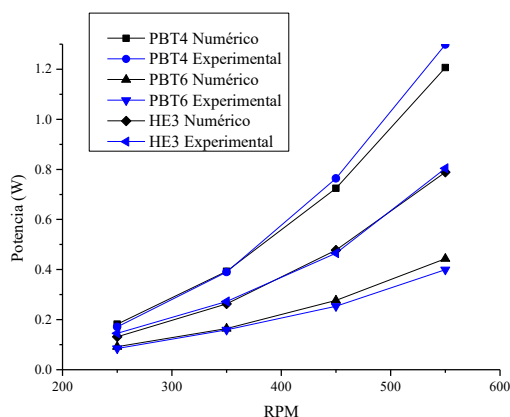
En la Figura 3 se presenta la curva de potencia ( $N_p$  vs número de Reynolds) en el régimen turbulento para los impulsores analizados. Se muestran los valores tanto numéricos como experimentales empleando el fluido newtoniano en donde se encontró un error máximo del 9% para el impulsor PBT4, mientras que los otros impulsores el error máximo fue de 1%. En esta figura se puede distinguir que el consumo de potencia es mayor en el impulsor PBT4, seguido por el PBT6 y el HE3 el consumo más bajo.



**FIGURA 3.** Relación de numero de potencia vs Re experimental y numérico para los impulsores PBT4, PBT6 y HE3 del fluido newtoniano.



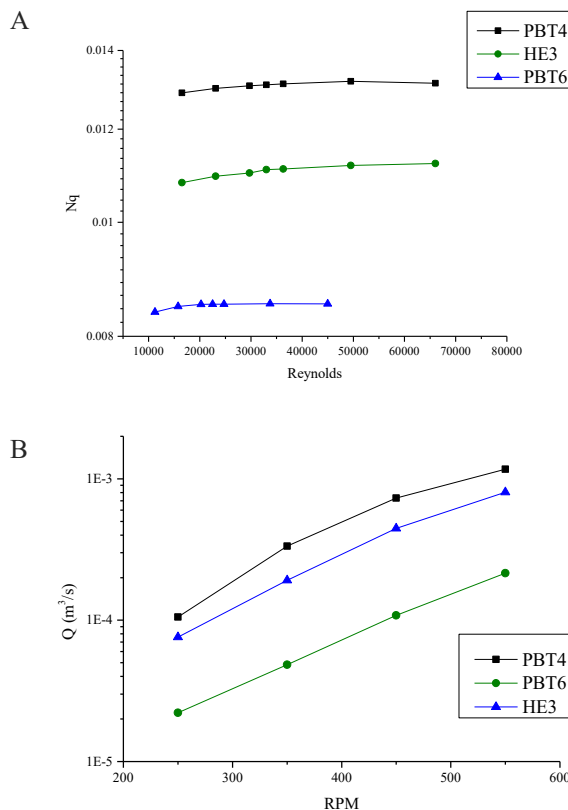
En cuanto al recubrimiento blanco (fluido no newtoniano adelgazante), en la Figura 4 se muestran los valores de potencia consumida por el agitador versus la velocidad de agitación (RPM). En la misma figura se incluyen los valores experimentales y numéricos. En este caso se puede observar que el valor más alto de consumo de potencia lo tiene el impulsor PBT4 y los valores más bajos se obtuvieron con el impulsor PBT6 seguido por el HE3 y el PBT6 el consumo más bajo. Comparando los valores numéricos con los datos experimentales se encontró un error máximo del 20% para el impulsor PBT4, mientras que para los otros impulsores el error máximo fue del 15%. En todos los casos los máximos errores entre los valores numéricos y experimentales se obtuvieron para la velocidad de agitación más alta.



**FIGURA 4.** Potencia suministrado versus la velocidad de agitación (experimental y numérica) para los impulsores PBT4, PBT6 y HE3 usando el fluido no newtoniano.

### 3.3 Curvas de bombeo

En la Figura 5A se muestran las curvas de bombeo de los tres impulsores analizados empleando el fluido newtoniano, se puede distinguir que el  $N_Q$  es prácticamente constante en el régimen turbulento para los 3 impulsores. El impulsor que presenta el valor más alto de  $N_Q$  es el PBT4 y el más bajo el PBT6. Por otro lado, en la Figura 5B se muestran los resultados de bombeo a diferentes velocidades para el fluido no newtoniano. El impulsor que tiene un mayor bombeo es el PBT4 y el de menor es el PBT6. El comportamiento del bombeo del impulsor PBT6 tiene una representación casi como una recta mientras que para el impulsor PBT4 y HE3 se representa como una parábola.



**FIGURA 5.** A) Relación de número de bombeo vs Re para los impulsores PBT4, PBT6 y HE3 del fluido newtoniano, B) Bombeo por impulsor a diferentes velocidades para el fluido no newtoniano de los impulsores PBT4, PBT6 y HE3.

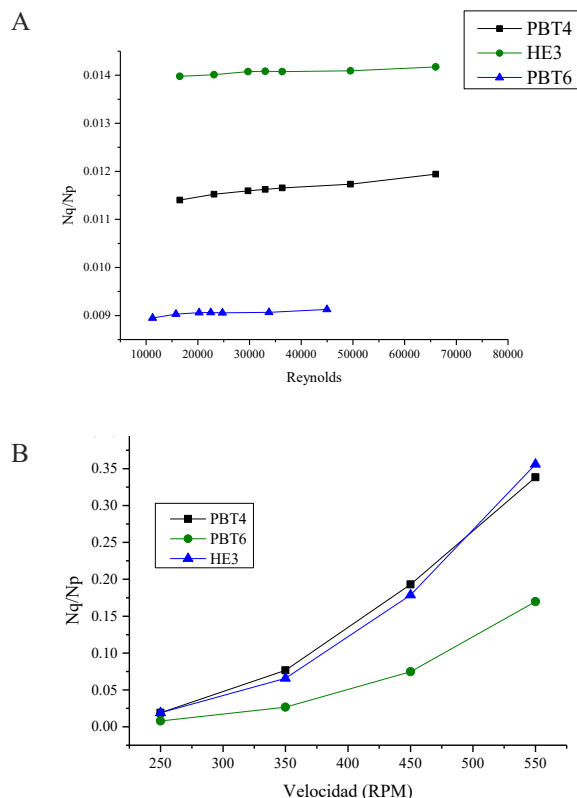
### 3.4 Efectividad del mezclado

La efectividad es el cociente entre el número de bombeo ( $N_Q$ ) y el número de potencia ( $N_P$ ). Su interpretación física es el caudal entregado por unidad de potencia consumida. Como es el resultado del cociente de dos números adimensionales, y por tanto adimensional, se puede utilizar para comparar diferente tipo de agitadores. Cuanto mayor sea este parámetro mucho mejor se desempeña el impulsor porque significa que el agitador está expulsando gran cantidad de fluido sin consumir demasiada potencia [6].

En la Figura 6A se muestra la efectividad de mezclado para el fluido newtoniano vs el número de Reynolds para los 3 impulsores en donde se observa que el que tiene mejor efectividad de mezclado es el HE3 y el menor es el PBT6. En la Figura 6B se muestra la efectividad de mezclado para el fluido no newtoniano vs la velocidad para los 3 impulsores en donde se observa que los impulsores PBT4 y HE3 tienen casi



la misma efectividad de mezclado y el PBT6 tiene menor comparado con los dos anteriores.



**FIGURA 6. A) Relación de efectividad de mezclado vs Re para el fluido newtoniano de los impulsores PBT4, PBT6 y HE3. B) Relación de efectividad de mezclado ( $N_q/N_p$ ) vs velocidad para el fluido no newtoniano de los impulsores PBT4, PBT6 y HE3.**

## 4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se caracterizó la hidrodinámica inducida por tres impulsores diferentes: PBT4, PBT6 y HE3 en el régimen de flujo turbulento con un fluido newtoniano (agua) y un recubrimiento blanco del sector automotriz como fluido no newtoniano adelgazante ( $m=6.3929 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$  y  $n=0.3704$ ). La caracterización se realizó mediante simulaciones CFD y los resultados fueron validados con mediciones experimentales de potencia. Se describieron los patrones de flujo y los vectores velocidad inducidos por el impulsor, su capacidad de bombeo, así como los perfiles locales y promedio de tasa de corte en regiones cercanas al impulsor.

De las curvas de bombeo se encontró que, tanto para el fluido newtoniano como el no newtoniano, el PBT4 es el que mantiene un bombeo total superior a los otros dos impulsores. Respecto a la efectividad de mezclado que se obtuvo de la relación  $N_q/N_p$  se encontró que el impulsor con la mayor efectividad en el fluido newtoniano es el HE3 mientras que para el fluido no newtoniano los impulsores PBT4 y HE3 presentan casi el mismo desempeño.

Una vez obtenidas las conclusiones anteriores se determinó que el mejor impulsor de las tres propuestas es el PBT4 ya que con los resultados mostrados en los diferentes parámetros muestra una versatilidad en cuanto a tipos de fluidos que se pueden homogeneizar en régimen turbulento manteniendo las ventajas que este mismo posee. Estas ventajas son útiles para la aplicación industrial definida en este proyecto, con el uso de este impulsor se asegura la completa homogeneización del material debido a los patrones de flujo encontrados en las diferentes velocidades de agitación y los valores de efectividad de mezclado.

## AGRADECIMIENTOS

RGP agradece al CONACYT por la beca de estudios de posgrado.

## REFERENCIAS

- [1] Paul, E. L., et al. Handbook of industrial mixing: science and practice. John Wiley & Sons. (2003)
- [2] Nienow, A. W., et al, Mixing in the process industries. Butterworth-Heinemann (1997).
- [3] Crane. Flujo de Fluidos en válvulas, accesorios y tuberías: Mc Graw Hill, (1988).
- [4] Ramírez-Gómez, R., García-Cortés, D., Martínez-de Jesús, G., González-Brambila, M. M., Alonso, A., Martínez-Delgadillo, S. A., & Ramírez-Muñoz, J. (2015). Performance Evaluation of Two High-Shear Impellers in an Unbaffled Stirred Tank. Chemical Engineering & Technology, 38(9), 1519-1529.
- [5] Holland, F. et al. Liquid mixing and processing in stirred tanks: Reinhold Pub. Corp. (1966).
- [6] Martínez-López, D. (2006). Simulación de una turbina radial mediante CFD FLUENT: caso de una turbina Rushton: Universidad Politécnica de Cataluña.





## Modelado de la recuperación electroquímica de cobre y su extrapolación a un proceso industrial

EMMANUEL FERNÁNDEZ MONTOYA<sup>1</sup>, JUANA O. ESTRADA ROJAS<sup>2</sup>, ELSA M. ARCE ESTRADA<sup>1</sup>, IGNACIO ELIZALDE MARTÍNEZ<sup>2</sup>, MARIA T. ZUBILLAGA ALVAREZ<sup>2</sup>, CARMEN MONTEERRUBIO BADILLO<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, UPALM, Ciudad de México, 07340, México

<sup>2</sup>Instituto Politécnico Nacional, Centro Mexicano para la Producción más Limpia, Av. Acueducto s/n, Barrio la Laguna Ticomán, Ciudad de México, 07340,

Autor de Correspondencia: Carmen Monterrubio Badillo (e-mail: mmonterrubio@ipn.mx).

Este trabajo fue financiado por el Instituto Politécnico Nacional bajo el Número de Proyecto SIP20211909

**RESUMEN** Este trabajo está enfocado en el modelado de la velocidad de transferencia de masa (velocidad de depósito) de un proceso electroquímico de recuperación de cobre, tomando como base una experimentación a escala laboratorio, utilizando un diseño de celda electroquímica propuesta para este fin, y su extrapolación a un proceso industrial conocido, donde se generan efluentes de un proceso de decapado de láminas cobre conectado a un proceso electrolítico de recuperación de cobre, la concentración de la solución de la tina de decapado alcanza los 30,000 mg/L a los 15 días. Tomando en consideración esta concentración y el volumen de la celda electroquímica de 0.432 m<sup>3</sup>, se tiene una masa de cobre en solución de ca. 12.96 kg. Se obtuvieron dos modelos de velocidad de transferencia de masa, uno partiendo de la Leyes de Faraday, denominado modelo teórico y otro obtenido de los resultados experimentales, denominado modelo experimental. Utilizando el modelo teórico, el tiempo necesario para recuperar el contenido total de cobre del efluente industrial fue de 55 horas, mientras que utilizando el modelo experimental fue de 57 horas, siendo de 2 horas la diferencia entre ambos valores, lo que corresponde al 3.64% con respecto al valor teórico. Se concluyó que la celda electroquímica diseñada se apega a las leyes de Faraday, y que con los modelos obtenidos fue posible predecir la recuperación de cobre del proceso industrial a fin de efficientar el uso de la energía.

**PALABRAS CLAVE:** modelado, recuperación electroquímica de cobre, proceso industrial.

### 1. INTRODUCCIÓN

El crecimiento industrial y la urbanización, junto con el elevado crecimiento de la población, han provocado un aumento de la generación de aguas residuales en ciudades y pueblos de todo el mundo. Millones de pequeños agricultores en áreas urbanas y periurbanas en países en desarrollo dependen de las corrientes urbana para el riego, los cuales son receptores de efluentes urbanos para el riego de cultivos y hortalizas para mercados urbanos. Esto plantea un riesgo directo, ya que los contaminantes de las aguas residuales pueden afectar tanto al medio ambiente como a la salud humana. Entre los contaminantes de las aguas residuales se encuentran los metales pesados y existe una preocupación mundial por su toxicidad, bioacumulación en las cadenas tróficas y la persistencia en los ecosistemas acuáticos. Aunque los metales pesados en el medio ambiente podrían deberse a procesos naturales, los mismos en los entornos urbanos de la mayoría de los países en desarrollo se han atribuido en mayor medida al desarrollo industrial, transporte y comercialización de mercancías. Elevados niveles de metales pesados han sido reportados en áreas que tienen un uso de largo término de aguas residuales tratadas y no tratadas [1].

Los contaminantes del agua son difíciles de remover a niveles permisibles, es por ello que en las últimas décadas ha





ido en aumento el interés de cuidar los recursos hídricos en lugar de buscar su posterior remediación debido a los costos económicos elevados que ello implica así los retos tecnológicos [2]. Sin embargo, no siempre es así, por ello la necesidad de tratar los efluentes antes que de estos sean descargados a los sistemas de alcantarillado o bien a las aguas superficiales. En México de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana 002 (NOM-002-SEMARNAT-1996), que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, el límite máximo permisible de metales pesados: Arsénico total, Cadmio total, Cu total, Cromo (VI), Mercurio total, Níquel total, Plomo total y Zinc total, corresponden a 0.5, 0.5, 10, 0.5, 0.01, 4, 1 y 6 mg/L, respectivamente [3].

El objetivo primordial del tratamiento de aguas residuales consiste en reducir, eliminar o modificar contaminantes perjudiciales para la salud humana o el entorno acuático, terrestre o aéreo a especies menos dañinas o inocuas. El tratamiento se lleva a cabo en una planta de tratamiento de aguas residuales en donde se utilizan procesos físicos, químicos y biológicos principalmente para mejorar la calidad del agua. Estas plantas están típicamente constituidas por las siguientes etapas: el pretratamiento, el tratamiento primario (o clarificación), el tratamiento secundario (biológico), el tratamiento terciario (desinfección) y el procesamiento de los lodos [4-5].

Como se puede observar cada etapa del tratamiento tiene propósitos distintos, al final de todas las etapas del proceso se obtienen diferentes tipos de residuos que se pueden categorizar en peligrosos y no peligrosos. Dentro de los residuos peligrosos se encuentran los lodos, estos lodos por sus características se destinan a confinamiento, dificultando la recuperación de metales; este tipo de prácticas deben ser minimizadas, la electroquímica puede hacer una gran contribución a alcanzar esta meta mediante sistemas de circuito cerrado en empresas de procesamiento de metales [6]. Así logran recuperar su materia prima poniéndola de vuelta al proceso y disminuyendo pérdidas como lo propone la economía circular a través de sus diferentes estrategias, recuperar, reciclar, reutilizar, remanufacturar, restaurar, etc. [7].

La remoción electroquímica de metales se puede obtener mediante electrolisis o mediante membranas (electrodialisis). Se puede ocupar un sistema de electrodos bidimensionales o electrodos tridimensionales. Los parámetros principales para evaluar la viabilidad de este proceso son la velocidad de transferencia de masa, densidad de corriente y la eficiencia de corriente [6]. La eficiencia de corriente es aquella relación entre la corriente utilizada para la recuperación del metal y la corriente total administrada,

que se puede expresar como el metal realmente recuperado y el metal que se debería de recuperar de acuerdo a las leyes de la electrolisis de Faraday, esto sería más específicamente una eficiencia catódica.

Varios trabajos se han enfocado en el tratamiento de efluentes que contienen cobre, por la vía electroquímica, logrando altas eficiencias de recuperación [8-12].

El presente trabajo está enfocado en la modelación teórica partiendo de las leyes de Faraday [13], y la modelación experimental partiendo de datos de laboratorio, del tratamiento electroquímico de recuperación de cobre de efluentes y su extrapolación a un proceso industrial conocido. El proceso industrial tiene por un lado descargas de aguas residuales con altas concentraciones de cobre, metal pesado y nocivo para la salud, y por otro, se tienen grandes pérdidas económicas por la eliminación de cobre en los efluentes que no es recuperado, y que es dispuesto como lodo. Dado que el valor del cobre primario es muy alto, casi el 40% del cobre total utilizado en el mundo se produce a partir de fuentes secundarias. El consumo de energía y costo de producción del metal secundario es solo una fracción de la del metal primario [14].

## 2. APLICACIÓN DE LAS LEYES DE FARADAY EN LA OBTENCIÓN DEL MODELO TEÓRICO

Se presentan a continuación las leyes de Faraday.

Primera ley: La acción química o el poder de descomposición es exactamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa [11]. En otras palabras, la masa depositada o liberada durante un proceso de electrolisis es proporcional a la cantidad de electricidad que pasa,  $m \propto q_M$ .

Segunda ley: Los equivalentes electroquímicos coinciden y son los mismos con equivalentes químicos ordinarios [4], lo que se refiere a la relación entre la masa molar de la especie entre el número de electrones por molécula,  $m \propto M/z$ .

Partiendo de estas dos leyes:

$$m \propto q_M M/z \quad (1)$$

La constante de proporcionalidad es el recíproco de la constante de Faraday.

$$m = \frac{1}{F} \left( \frac{q_M M}{z} \right) \text{ ó } m = \frac{q_M M}{zF} \quad (2)$$

El factor  $q_M/nF$  representa la cantidad de carga eléctrica involucrada. Estas últimas dos ecuaciones resumen el concepto de la equivalencia entre la cantidad de cambio químico y la cantidad de energía eléctrica.

Partiendo de la ecuación conocida de cantidad de carga  $q = I \cdot t$ , donde  $I$  es la intensidad de corriente y  $t$  es el tiempo y sustituyendo en la ecuación (1), la ley de Faraday queda de la siguiente forma:







$$m = \frac{ItM}{zF} \quad (3)$$

Donde  $m$  es la masa depositada,  $I$  es la intensidad de corriente,  $t$  es el tiempo,  $M$  es la masa molar,  $z$  es la carga por ion o la valencia y  $F$  es la constante de Faraday (96,485 C/mol).

El modelo de la ecuación 3 determina la cantidad de masa depositada como una función de la intensidad de corriente y el tiempo en que se lleva a cabo el proceso electroquímico, esta masa calculada se obtiene considerando una eficiencia del proceso de cien por ciento, sin embargo, debido a que los procesos electroquímicos en la práctica no se llevan a cabo a esa eficiencia, debido a diferentes factores como formación de reacciones secundarias que suceden en paralelo, pérdidas por caídas óhmicas, entre otras, se introduce el concepto de eficiencia de corriente a fin de utilizar un modelo práctico, de acuerdo a la ecuación 4.

La eficiencia de corriente de un proceso de electrodeposición obtiene mediante la ecuación 4:

$$\phi = \frac{m_{\text{deposito}}}{m_{\text{teórica}}} \quad (4)$$

Donde  $m_{\text{deposito}}$  es la masa realmente depositada en el proceso electroquímico y  $m_{\text{teórica}}$  es la masa calculada según la ley de Faraday considerando una eficiencia de 100%, ambas eficiencias obtenidas bajo las mismas condiciones de corriente y tiempo.

Al introducir el concepto de eficiencia de la corriente en la ecuación 3, se obtiene la ecuación 5.

$$m = \frac{It\phi M}{zF} \quad (5)$$

En lugar de utilizar intensidad de corriente, se puede utilizar densidad de corriente, la cual está definida como la corriente por unidad de área del electrodo, y se calcula de la siguiente manera  $J=I/A$ , donde  $I$  es la corriente y  $A$  el área del electrodo. Por lo tanto, la ecuación 5 queda de acuerdo a la ecuación 6, obteniendo la masa en gramos.

$$m = \frac{AJt\phi}{96,485} * \frac{M}{z} \quad (6)$$

Donde “ $m$ ” representa la cantidad de masa electrodepositada que se puede recuperar partiendo de una densidad de corriente y tiempo establecidos.

De la ecuación 5 se desprende la ecuación 7, que representa la velocidad de depósito ( $m/tA$ ) a la cual se lleva a cabo el proceso de electrodeposición, misma que está en función de la densidad de corriente impuesta, y cuyas unidades son  $\text{mg}/(\text{seg} \cdot \text{cm}^2)$ , es decir, son los miligramos de cobre que se depositan por segundo y por centímetro cuadrado en el proceso.

$$\text{Velocidad} = \frac{m}{tA} = \frac{JM\phi}{Fz} \quad (7)$$

Sustituyendo los valores de  $M$  del cobre (63.546 g/mol),  $F$  (96,485 C/mol) y  $z$  (2) la ecuación 8 queda como en la ecuación 8.

$$\text{Velocidad} = \frac{m}{tA} = 3.293 \times 10^{-4} J\phi \quad (8)$$

Las unidades del producto de la constante  $3.293 \times 10^{-4}$  y la densidad de corriente,  $J$ , son las correspondientes a  $\text{mg}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2)$ . Como se observa en la ecuación 8, la velocidad de depósito es directamente proporcional a la densidad de corriente, a mayor densidad de corriente mayor velocidad de depósito y viceversa.

El modelo teórico de este trabajo se obtuvo a partir de la ecuación de Faraday modificada como se describe en la ecuación 8, considerando una eficiencia de 100 % en el proceso de electro-recuperación de cobre, es decir un proceso ideal.

### 3. METODOLOGÍA PARA EL DESARROLLO DEL MODELO EXPERIMENTAL

El modelo experimental se obtuvo a partir de mediciones hechas en laboratorio, para lo cual se prepararon soluciones con la concentración de la cuba electrolítica industrial a los 8 días del proceso 4,957 mg/L. Con estas soluciones se obtuvo la masa de cobre electrodepositada con diferentes densidades de corriente y a diferentes tiempos de depósito y se calculó la velocidad de depósito práctica, para lo cual se utilizó una celda electroquímica hecha exprofeso para este propósito, en la cual el electrodo de trabajo (cátodo) se encuentra en la parte inferior de la celda. Se utilizaron densidades de corriente de 1, 5 y 10 mA/cm<sup>2</sup> y tiempos de depósito de 15, 30, 45 y 60 minutos. Para cada densidad de corriente se corrieron pruebas a los 4 diferentes tiempos y se obtuvo la masa de cobre depositada, se calculó la velocidad de depósito y se graficó. Con los datos experimentales obtenidos se obtuvo la eficiencia promedio del proceso experimental. Para el modelo experimental, las soluciones se prepararon con reactivos grado analítico de sulfato de cobre (CuSO<sub>4</sub>) y ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), en agua desionizada con una conductividad inferior a 5 µS/cm, la concentración de las soluciones fue corroborada con la técnica de absorción atómica, la cual fue de 4,957 mg/L (0.078 M). Las pruebas electroquímicas se realizaron en un potenciostato-galvanostato Autolab modelo 302, utilizando una celda de teflón y 3 electrodos (electrodo de trabajo, contraelectrodo y electrodo de referencia). Se utilizó un electrodo de referencia de Ag/AgCl, un electrodo auxiliar de grafito y un electrodo de trabajo de cobre circular con un diámetro de 4.9 cm y cuya área superficial fue de 18.86 cm<sup>2</sup>. La técnica electroquímica utilizada fue la cronopotenciometría. Las variables utilizadas fueron: tiempo de depósito y densidad de corriente. Las densidades de corriente utilizadas fueron 1, 5, 10, 20 y 30



$\text{mA/cm}^2$  y los tiempos de depósito fueron 15, 30, 45 y 60 minutos. Para cada densidad de corriente se obtuvo la masa de cobre depositada en los diferentes intervalos de tiempo. Antes de cada experimento el electrodo de trabajo fue puesto a peso constante. Los electrodos de trabajo con el depósito de cobre, fueron secados en una estufa a  $105^\circ\text{C}$  y puesto en un desecador antes de ser pesado. La masa de cobre depositada en el electrodo de trabajo fue obtenida por diferencia de pesos de la placa antes y después de la prueba. Con las masas experimentales y los valores de corriente y tiempo se obtuvieron las velocidades de depósito experimentales.

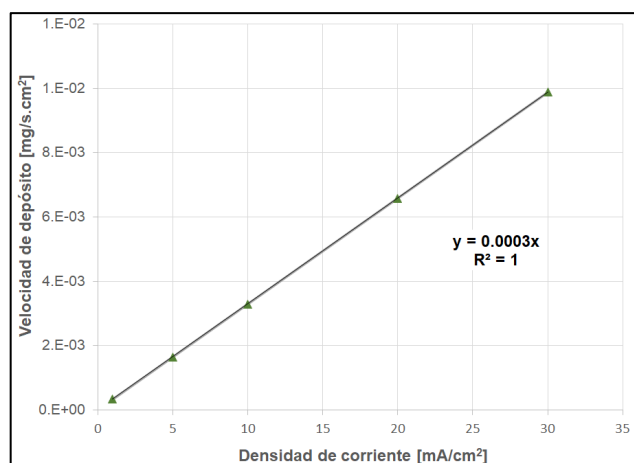
## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Obtención de modelos teórico

Para el cálculo de las velocidades teóricas se hizo tomando como referencia la ecuación 8, y a las mismas densidades de corriente utilizadas para el modelo experimental, es decir 1, 5, 10, 20 y  $30 \text{ mA/cm}^2$ , tomando en consideración una eficiencia de cien por ciento.

En la Figura 3, se muestra el gráfico de las velocidades de depósito en función de la densidad de corriente en el intervalo propuesto. A partir de la figura 3, se corrobora el modelo teórico que corresponde a la ecuación 9, el cual está en función de la densidad de corriente únicamente, ya que se considera un proceso cien por ciento eficiente, donde  $J$  corresponde a la densidad de corriente.

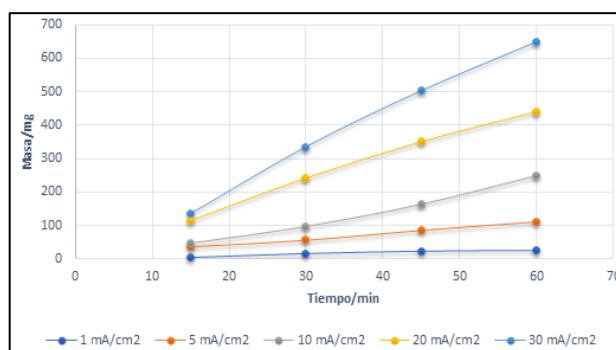
$$\text{Velocidad} = 0.0003 J \quad (9)$$



**FIGURA 1.** Velocidad de depósito en función de la densidad de corriente de acuerdo a Faraday, obtención de modelo teórico.

### 4.2. Obtención de modelos experimental

En la Figura 1 se observa la masa de cobre recuperada en función del tiempo, para cada una de densidades de corriente utilizadas desde 1 hasta  $30 \text{ mA/cm}^2$ , se observa un comportamiento lineal para cada una de las densidades de corriente. Se observa que las densidades de corriente más bajas recuperan menor masa de cobre en comparación de las densidades de corriente mayores, por lo que a mayor densidad de corriente mayor masa depositada. Esto está en concordancia con las velocidades de depósito, a mayor densidad de corriente mayor velocidad de depósito, es decir que por cada segundo se deposita mayor masa de cobre.



**FIGURA 2.** Masa depositada experimentalmente en función del tiempo de electrodeposición, a diferentes densidades de corriente.

A partir de los datos de la masa recuperada de la figura 2, se calculan las velocidades de depósito, se presentan en la Tabla 1. Se observa que las velocidades obtenidas no son constantes para una misma densidad de corriente utilizada, hay ligeras variaciones, por lo que se realizó un promedio de las velocidades de depósito por cada densidad de corriente, como se puede observar en la tabla.

**TABLA 1.** Velocidades de depósito experimentales

Velocidad de depósito en función de la densidad de corriente $[\text{mg/s.cm}^2]$					
Tiempo [s]	1 $\text{mAcm}^{-2}$	5 $\text{mAcm}^{-2}$	10 $\text{mAcm}^{-2}$	20 $\text{mAcm}^{-2}$	30 $\text{mAcm}^{-2}$
900 (15 min)	2.36E-4	2.13E-3	2.86E-3	6.77E-3	9.74E-3
1800 (30 min)	4.57E-4	1.65E-3	2.88E-3	6.78E-3	9.88E-3
2700 (45 min)	4.42E-4	1.69E-3	3.20E-3	6.88E-3	9.88E-3
3600 (60 min)	3.67E-4	1.65E-3	3.64E-3	6.48E-3	9.56E-3
Promedio	3.75E-4	1.78E-3	3.15E-3	6.73E-3	9.76E-3

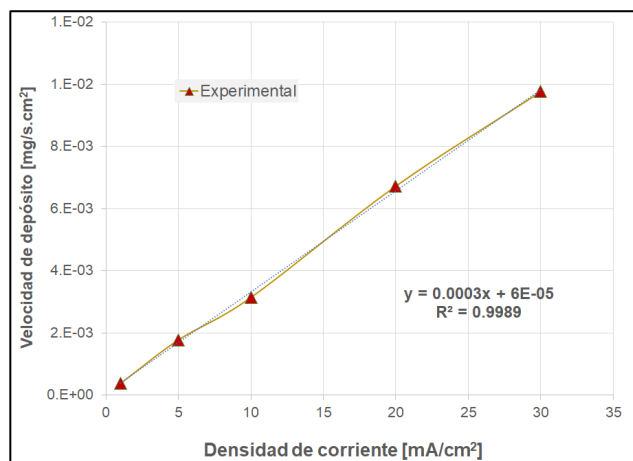
A partir de los datos de la tabla 1, se construyó el gráfico experimental de velocidad de depósito en función de la densidad de corriente, Figura 2. Se observa un comportamiento lineal con un alto coeficiente de correlación



(0.9989), del cual se obtiene el modelo experimental a partir de datos experimentales, ecuación 10.

$$Velocidad = \frac{m}{tA} = 3 \times 10^{-4} \frac{mg}{s \cdot mA} * J + 6 \times 10^{-5} \quad (10)$$

Este modelo tiene dos propósitos: 1) comprobar que la celda electrolítica que se propuso, trabaja de acuerdo a las leyes de la electrolisis de Faraday y puede buscarse su implementación en un proceso industrial; 2) obtener una metodología para controlar el proceso industrial.



**FIGURA 3.** Velocidad de depósito experimental en función de la densidad de corriente obtenidos con valores de masa recuperada experimental, modelo experimental.

### 4.3. Comparación del modelo teórico y el modelo experimental

En la Tabla 2, se muestran las velocidades de depósitos teóricas y experimentales, así como también el porcentaje de diferencia que hay entre cada una de ellas, dependiendo de la densidad de corriente. Se observa que la que tiene un porcentaje de diferencia mayor corresponde al de 1 mA/cm², mientras que el que tiene menos por ciento de diferencia corresponde al de 20 mA/cm². El porcentaje de diferencia promedio es de 4%.

**TABLA 2.** Velocidades de depósito teóricas y experimentales promedio y porcentaje de diferencia.

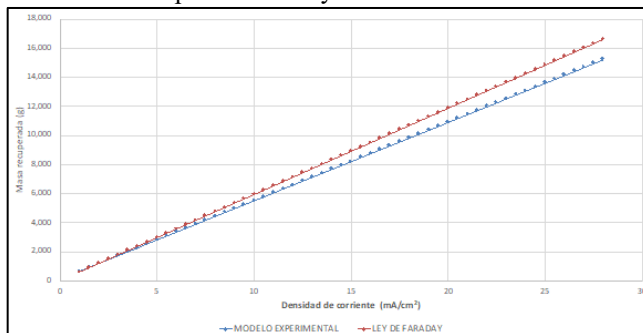
Densidad de corriente [mA/cm²]	Velocidad experimental de depósito [mg/s*cm²]	Velocidad teórica de depósito [mg/s*cm²]	% diferencia
1	3.75E-04	3.29E-04	14%
5	1.78E-03	1.65E-03	8%
10	3.15E-03	3.29E-03	-4%
20	6.73E-03	6.59E-03	2%
30	9.76E-03	9.88E-03	-1%

Promedio	4%
----------	----

Partiendo de cada uno de los modelos se obtienen un gráfico de la masa recuperada utilizando un tiempo propuesto de 10 h, área disponible de 5 m² y un rango de densidades de corriente de 1 mA/cm² a 28 mA/cm². La eficiencia promedio en el modelo experimental de recuperación fue del 96%, lo que puede llegar a variar de acuerdo a las condiciones utilizadas.

Si este gráfico perteneciera al proceso industrial se podría apreciar de forma real a que densidad de corriente le corresponde una mayor eficiencia de corriente. Para el rango que se usó aquí, los mejores valores están entre 1.8 y 2.4 mA/cm² ya que de acuerdo a los porcentajes de recuperación modelados están más cercanos al 100%.

Como se puede observar en la Figura 4, en el modelo teórico la masa recuperada es más grande conforme aumenta la densidad de corriente con respecto al modelo experimental, por lo que se puede deducir que en el modelo experimental a altas densidades de corriente disminuye la eficiencia de recuperación con respecto al modelo teórico, ya que la masa de cobre recuperada experimentalmente es inferior con respecto a la teórica. Como se puede observar en la tabla de comparaciones de velocidades promedio tanto teórica como experimental hay una diferencia de 4%.



**FIGURA 4.** Masa electrodepositada calculada a partir de los modelos de velocidad de depósito teórico y experimental, las condiciones de la simulación son: tiempo de 10 h, área disponible de 5 m² y rango de densidades de corriente de 1 a 28 mA/cm².

En el caso de la planta industrial donde se usa 200 Amperes y un área de 4.8 m² en sus electrodos, la densidad de corriente es de 4.17 mA/cm², siendo un valor cercano a lo que se obtuvo como densidad de corriente óptima, sin embargo, como se mencionó, el gráfico no fue construido con base en datos del proceso industrial, sino con datos experimentales a nivel laboratorio y aun así los valores son aproximados a la mejor eficiencia.

Una vez que se establece la densidad de corriente de interés o un rango más cerrado de trabajo, lo que interesa es el tiempo necesario para recuperar el total o la mayor parte del contenido disponible de metal en la solución, para lo cual





se realizó un ajuste en los modelos, despejando ahora el tiempo. En el proceso industrial la empresa descarga la solución de decapado cuando alcanza 30,000 mg/L de cobre, que es a los 15 días de iniciado el proceso de decapado.

Partiendo de la ecuación experimental que se obtuvo del ajuste lineal (Figura 3), se obtuvo el modelo de la ecuación 10.

Donde la *velocidad* corresponde a la velocidad de depósito, donde  $m$  es la masa,  $t$  es el tiempo,  $A$  es el área y  $J$  es la densidad de corriente en  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , de esta ecuación se despeja el tiempo, quedando la ecuación 11.

$$t = \frac{m}{A} \cdot \frac{1}{(3 \times 10^{-4} J + 6 \times 10^{-5})} \quad (11)$$

La concentración de 30,000 mg/L para el volumen de la cuba electrolítica que fue de  $0.432 \text{ m}^3$ , ya que está llena únicamente al 96% de su capacidad, corresponden a ca. 12.96 kg ( $12.96 \times 10^6 \text{ mg}$ ) de cobre en solución, el área de los cátodos como ya se mencionó fue de  $4.8 \text{ m}^2$  ( $4.8 \times 10^4 \text{ cm}^2$ ) y la densidad de corriente fue de  $41.67 \text{ A}/\text{m}^2$  ( $4.17 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ), se procedió a calcular el tiempo necesario. Los datos deben ser ingresados a la ecuación en las unidades adecuadas, para masa en mg, para el área en  $\text{cm}^2$  y para la densidad de corriente en  $\text{mA}/\text{cm}^2$  debido a que la pendiente de la ecuación tiene unidades de  $\text{mg}/(\text{s} \cdot \text{mA})$ . En la ecuación 12 se muestra el cálculo respectivo, obteniéndose un total de ca. 57 horas.

$$t = \frac{12.96 \times 10^6 \text{ mg}}{48000 \text{ cm}^2} \cdot \frac{1}{((3 \times 10^{-4} \frac{\text{mg}}{\text{s}} + 4.1667 \text{ mA}/\text{cm}^2) + 6 \times 10^{-5})} = 206 \text{ s} \quad (12)$$

$\approx 57 \text{ h}$

Enseguida se muestra el análisis dimensional, ecuación 13.

$$t = \frac{\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2} \cdot \frac{\text{s} \cdot \text{mA} \cdot \text{cm}^2}{\text{mg}}}{\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2} \cdot \text{mA}} = \text{s} \quad (13)$$

De acuerdo al modelo teórico de la ecuación 9, la recuperación se realiza en 55 horas (2.3 días), como se muestra en la ecuación 14, a eficiencia de 100%.

$$t = \frac{m}{3.293 \times 10^{-4} J A} = \frac{12.96 \times 10^6}{3.293 \times 10^{-4} (4.1667 \text{ mA}/\text{cm}^2) (4.8 \times 10^4 \text{ cm}^2)} = 198.7 \text{ s} \quad (14)$$

$\approx 55 \text{ h}$

Utilizando el modelo experimental se necesitan 57 horas para recuperar el total de cobre en la cuba electrolítica industrial, contra 55 horas utilizando el modelo teórico, por lo que experimentalmente se requieren 2 horas más (3.63%) para recuperar el total de la masa de cobre, siendo por lo tanto la eficiencia de la corriente del proceso real de ca. 96%.

## 5. CONCLUSIONES

Este estudio permitió obtener dos modelos matemáticos uno experimental y otro teórico, a partir de los cuales fue posible predecir el comportamiento de la recuperación de cobre de un proceso industrial. El modelo teórico siguió la ley de Faraday, con una eficiencia de corriente de 100%, sin embargo, la eficiencia experimental promedio obtenida usando el modelo experimental fue de 96%, lo que indica que el diseño de la celda electroquímica utilizada para la obtención del modelo experimental es adecuado para alcanzar altas eficiencias de recuperación de cobre, misma que puede ser diseñada para una planta piloto a fin de corroborar su eficiencia.

## REFERENCIAS

- [1]. Rose MT, Julius KN, Douglas S and Fuchaka W, *Heavy metal contamination of water, soil and vegetables in urban streams in Machakos municipality, Kenya*. Scientific African 9:1-9 (2020). 10.1016/j.sciaf.2020.e00539.
- [2]. CMPL-IPN, *Guía de producción más limpia sector de galvanoplastia*. IPN (1997). ISBN: 970-36-0150-2.
- [3]. SEMARNAT, *NOM-002-SEMARNAT-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal*. Diario Oficial de la Federación, 3 de junio de 1998.
- [4]. J. Glynn Henry & Gary W. Heinke. *Ingeniería Ambiental*. Prentice Hall, México, 2ª edición (1999). ISBN 970-17-0266-2.
- [5]. R.S. Ramalho. *Tratamiento de aguas residuales*. Ed. Reverté, España (1996). ISBN 84-291-7975-5.
- [6]. L. Koene, L.J. *Removal of nickel from industrial process liquids*. Electrochimica Acta 1:695-703(2001).
- [7]. P. Morsetto, *Targets for a circular economy. Resources, Conservation & Recycling*, 1:1-12 (2020).
- [8]. Grzegorz Stando, Pyry-Mikko Hannula, Bogumiła Kumanek, Mari Lundstrom, Dawid Janas. *Copper recovery from industrial wastewater - Synergistic electrodeposition onto nanocarbon materials*. Water Resources and Industry 26:100156(2021). 10.1016/j.wri.2021.100156.
- [9]. Rui Gao; Karel Folens; Bernd Mees; Gijs Du Laing; Korneel Rabaey; Luiza Bonin. *Copper and zinc extraction from automobile shredder residues via an integrated electrodeposition and crystallization process*. Resources, Conservation and Recycling. 172:105672 (2021). 10.1016/j.resconrec.2021.105672.
- [10]. Yan Wanga, Xin Deng, Xinyu Rena, Xiang Lic, Fuliang Wanga, Wenhui Zhua. *Parameters determination for modelling of copper electrodeposition in through-silicon-via with additives*.





- 
- Microelectronic Engineering 196:25-31(2018). doi.org/10.1016/j.mee.2018.04.015.
- [11]. Ehab Mostafa; Sladjana Martens; Ludwig Asen; Jovana Zečević; Oliver Schneider; Christos Argiris. *The influence of the ultrasound characteristics on the electrodeposition of copper from chloride-based electrolytes*. Journal of Electroanalytical Chemistry. 892:115318(2021). 10.1016/j.jelechem.2021.115318.
- [12]. Thayane Carpanedo de Morais Nepel; Richard Landers; Melissa Gurgel Adeodato Vieira; Ambrósio Florêncio de Almeida Neto. *Metallic copper removal optimization from real wastewater using pulsed electrodeposition*. Journal of Hazardous Materials. 384:121416 (2020). 10.1016/j.jhazmat.2019.121416.
- [13]. Walsh, FG, *Faraday and his Laws of electrolysis: An appreciation*. Bulletin of electrochemistry 1:481-484(1991).
- [14]. Archana Agrawal, K. S. *Problems, prospects and current trends of copper recycling in India: An overview*. Resources, Conservation and Recycling 1:401-416 (2010). 10.1016/j.resconrec.2009.09.005.







## Modelado y simulación de motor Stirling de baja capacidad para producción de energía mecánica y enfriamiento utilizando energía solar

JOSUÉ G. SÁNCHEZ<sup>1</sup>, JOSÉ J. REYES<sup>1,2</sup>, CUAUHTÉMOC JIMÉNEZ<sup>1,2</sup>, ALEJANDRO ZACARÍAS<sup>1,\*</sup>, GUERLIN ROMAGE<sup>3</sup>, FREDY DONÍS<sup>1</sup>, ROSA A. ÁNGELES<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto Politécnico Nacional, ESIME Azcapotzalco, Av. de las Granjas 682, Santa Catarina, Ciudad de México 02250, México

<sup>2</sup> Instituto Politécnico Nacional, ESIME Zacatenco, UPALM, Ciudad de México 07738, México

<sup>3</sup> Instituto Politécnico Nacional, Centro Mexicano para la Producción más Limpia CMP+L, Av. Acueducto S/N, Ticomán, Ciudad de México 07340, México

Autor de Correspondencia: Alejandro Zacarías (e-mail: azacarias@ipn.mx).

Se agradece al Instituto Politécnico Nacional por el proyecto SIP 20210293 y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada.

**RESUMEN.** En este trabajo se presenta la modelación y simulación de un motor Stirling tipo Beta, el cual es alimentado por un concentrador solar de disco parabólico. La potencia mecánica del motor Stirling es aprovechada para impulsar el compresor de un sistema de refrigeración por compresión y el calor residual del motor térmico, se emplea para alimentar el generador de un sistema de refrigeración por absorción para el enfriamiento de un espacio acondicionado. El estudio fue realizado mediante modelado y simulación del concentrador solar y el motor Stirling. El modelado del motor térmico tipo Beta, se realizó tomando en consideración la geometría del pistón, el cilindro y las cámaras fría y caliente del motor Stirling, así como la posición del ángulo de giro del cigüeñal en relación con el movimiento del fluido de trabajo en el interior del motor. Los resultados mostraron que el motor Stirling pudo producir hasta 100 W con el uso de un concentrador de disco parabólico de 1.4 m de diámetro. Asimismo, pudo apreciarse que la energía residual del motor Stirling fue suficiente para alimentar el sistema de refrigeración por absorción y producir enfriamiento del orden de 245 W.

**PALABRAS CLAVE:** Colector solar parabólico, Energía solar, Motor Stirling tipo Beta.

**1. INTRODUCCIÓN.** El aumento de la población a nivel mundial y la necesidad de cubrir los servicios básicos como: movilidad, confort y seguridad, ha provocado un incremento en las demandas energéticas. La producción de tales fuentes de energía, tiene un considerable impacto ambiental, contaminando los diferentes elementos en que se producen como son (agua, aire, tierra). Debido a la magnitud del daño provocado se han derivado diferentes normas, tratados, acuerdos con el fin de mitigar y tratar de revertir los daños provocados. Por tal motivo, se ha buscado reducir la generación de energía a base de combustibles fósiles y darle mayor importancia a las energías limpias o renovables. En este sentido, ha cobrado especial interés la energía solar, la cual, aparte del insignificante impacto ambiental que representa, se encuentran de manera gratuita, renovable y la contaminación producida es considerablemente menor que la producida por otro tipo de energías caloríficas.

Actualmente la mayoría de los sistemas de refrigeración y aire acondicionado que se encuentran operando son del tipo de compresión con energía eléctrica. Estos sistemas demandan una alta cantidad de energía para su funcionamiento, representando hasta el 70 % de los consumos de energía eléctrica y costos de operación en una vivienda o industria [1]. Por este motivo, resulta necesario buscar sistemas de diferente operación que permitan abatir costos, que sean sustentables y de bajo impacto ambiental.

Diversos trabajos científicos, como [2-4] muestran resultados tanto teóricos como experimentales de sistemas híbridos, para enfriamiento y para generación de potencia. En



el presente trabajo se llevó a cabo el análisis dinámico y termodinámico de un Concentrador Parabólico Solar (CPS), un motor Stirling tipo Beta y un sistema de refrigeración por absorción: Esto, con el fin de determinar el calor producido por el colector, la potencia mecánica nominal generada por el motor Stirling y la energía de enfriamiento producida por el Sistema de Refrigeración por Absorción (SRA), utilizando el calor residual del motor Stirling.

**2. MODELADO Y SIMULACIÓN.** El sistema se conforma por un CPS, un motor Stirling tipo Beta y un SRA como puede apreciarse en la Figura 1. De la figura, puede apreciarse que la radiación solar que alimenta el concentrador solar, es aprovechada para producir calor de alimentación al motor Stirling. Este motor térmico, produce energía mecánica para energizar a un generador eléctrico y producir electricidad. La energía liberada por el motor Stirling, es utilizada para energizar el generador de un sistema de refrigeración por absorción el cual produce enfriamiento para un espacio acondicionado mediante el evaporador.

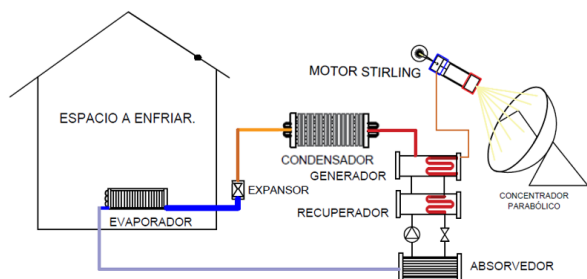


FIGURA 1 Esquema del enfriador solar con motor Stirling.

## 2.1. Modelado.

El modelado fue realizado para el concentrador solar, para el motor Stirling y para el sistema de refrigeración por absorción como sigue.

Modelado del Colector Parabólico Solar, CPS. El modelado de este componente, fue realizado considerando el diámetro del colector de 1.4 m, como lo mostraron en Reyes et al. (2018) [5]. Este colector, fue evaluado considerando diferentes relaciones de concentración  $C$ , establecida como:

$$C = \frac{A_{app}}{A_{ab}} \quad (1)$$

donde:

$A_{app}$  = Área del Colector.

$A_{ab}$  = Área del Absorbedor.

De esta relación, se determina el área del absorbedor,  $A_{ab}$ , como se muestra en Acikkalp et al. (2019)[6].

Dai et al. (2019) [7], muestran que el calor útil puede calcularse de:

$$Q_u = IA_{app}\eta_o - A_{ab}[h(T_{sup} - T_{amb}) + \varepsilon\sigma(T_{sup}^4 - T_{amb}^4)] \quad (2)$$

donde:

$I$  : radiación solar absorbida, (W/m<sup>2</sup>).

$\eta_o$  : eficiencia óptica del concentrador, (-).

$h$  : coeficiente de radiación, (W/mK).

$\varepsilon$  : absortividad del foco caliente, (-).

$\sigma$  : constante de Stefan Boltzman, (W/m<sup>2</sup>K<sup>4</sup>).

$T_{sup}$ : Temperatura de la superficie, (K)

$T_{amb}$ : Temperatura ambiente, (K).

La temperatura de la superficie del colector solar, fue determinada aplicando:

$$\eta_s = \frac{\dot{Q}_u}{IA_{app}} = \eta_o - \frac{1}{IC} [h(T_h - T_o) + \varepsilon\sigma(T_h^4 - T_o^4)] \quad (3)$$

El calor útil del colector, fue considerado como el calor suministrado en la cámara caliente del motor Stirling.

Modelado del motor Stirling. Para el motor Stirling se realizó un análisis cinemático a un motor Stirling como el de la Figura 2, tomando de Barreto et al. (2018) [8], en la cual se analizaron los diferentes componentes y relación de los elementos que intervienen para que se lleve a cabo la expansión y compresión en el interior del motor, tomando esto como base para el dimensionado total del motor Stirling, siendo el fluido de trabajo para el funcionamiento del motor, gas Helio.

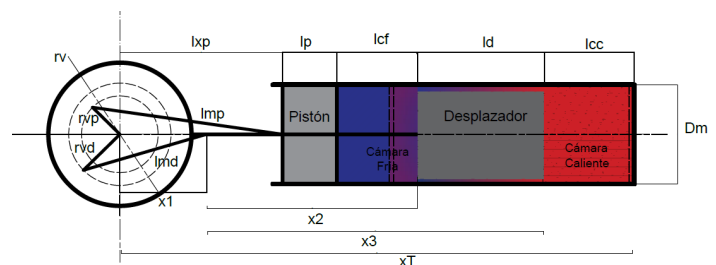


FIGURA 2 Esquema de motor Stirling para estudio cinemático.



**Tabla. 1** Nomenclatura del motor Stirling

Símbolo	Descripción
<i>rv</i>	Radio Volante (m).
<i>rvp</i>	Radio volante del pistón (m)
<i>rvd</i>	Radio volante del desplazador (m)
<i>lmd</i>	Longitud manivela desplazador (m)
<i>lmp</i>	Longitud manivela pistón (m)
<i>xl</i>	Longitud horizontal al desplazador (m)
<i>lp</i>	Longitud del pistón (m)
<i>lpx</i>	Longitud al pistón (m)
<i>lcf</i>	Longitud cámara fría (m)
<i>lcc</i>	Longitud cámara caliente (m)
<i>ld</i>	Longitud del desplazador (m)
<i>Dm</i>	Diámetro motor (m)
<i>x2</i>	Longitud al inicio del desplazador (m)
<i>x3</i>	Longitud al final del desplazador (m)
<i>xT</i>	Longitud total del motor (m)

Por análisis geométrico de la Figura 2, la distancia del pistón al centro del eje de rotación del cigüeñal, es:

$$l_{xp} = \sqrt{l_{mp}^2 - (r_{vp} \cdot \cos \theta)^2} - r_{vp} \cdot \sin \theta \quad (4)$$

En tanto que la longitud de la biela menor es:

$$X_1 = \sqrt{l_{md}^2 - (r_{vd} \cdot \cos (\theta + 90))^2} - r_{vd} \cdot \sin (\theta + 90) \quad (5)$$

La distancia del pistón al desplazador se determina de la forma:

$$l_{cf} = X_1 + X_2 - (l_{xp} + l_p) \quad (6)$$

La distancia del desplazador a la cámara caliente está dado por:

$$l_{cc} = X_T - (X_1 + X_2) \quad (7)$$

$$l_{cf} = X_1 + X_2 - (l_{xp} + l_p) \quad (8)$$

Por medio de un estudio termodinámico del funcionamiento del motor, se determinaron los principales parámetros físicos como: presiones, volúmenes, trabajo y eficiencia, los cuales son determinados como sigue:

Los volúmenes de expansión,  $V_e$  y compresión,  $V_c$ :

$$V_e = l_{cc} \cdot \left(\frac{D_{abs}}{4}\right)^2 \pi \quad (9)$$

$$V_c = l_{cf} \cdot \left(\frac{D_{abs}}{4}\right)^2 \pi \quad (10)$$

En tanto que las presiones de expansión,  $P_e$  y de compresión,  $P_c$  están dadas por:

$$P_e = \frac{m \cdot R \cdot T_H}{V_e} \quad (11)$$

$$P_c = \frac{m \cdot R \cdot T_L}{V_c} \quad (12)$$

El trabajo de expansión y de compresión son determinados mediante:

$$W_e = m \cdot R \cdot T_H \cdot \ln \left(\frac{V_e}{V_c}\right) \quad (13)$$

$$W_c = m \cdot R \cdot T_L \cdot \ln \left(\frac{V_e}{V_c}\right) \quad (14)$$

La potencia producida por el motor Stirling fue determinada por:

$$\dot{W}_s = \dot{W}_e - \dot{W}_c \quad (15)$$

El calor perdido por el motor se calcula como lo muestran Dai et al. (2019) [7] de:

$$Q_{out} = Q_{in} - \dot{W}_s \quad (16)$$

La temperatura a la que se pierde el calor del motor térmico se calcula en base a:

$$Q_{out} = m C_p (T_{in} - T_{out}) \quad (17)$$

La eficiencia del motor Stirling fue determinada por:

$$\eta_s = \frac{W_s}{Q_{in}} \quad (18)$$

El calor perdido por el motor térmico es suministrado a un sistema de refrigeración por absorción.

Modelado del Sistema de Refrigeración por Absorción. El modelado del sistema de refrigeración por absorción mostrado en la Figura 3, se realizó mediante balances de masa y energía. El procedimiento detallado se muestra en Zacarías et al. (2020) [9].



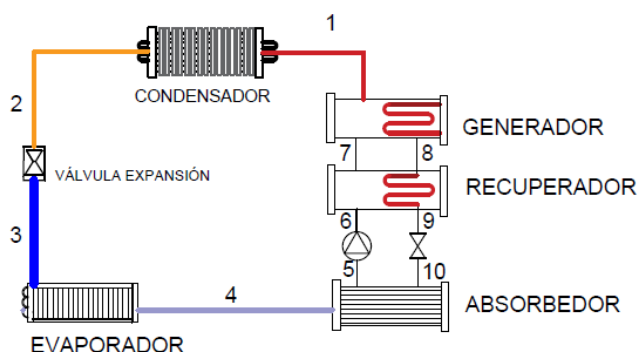


FIGURA. 3 Sistema de refrigeración por absorción.

Las principales ecuaciones utilizadas se muestran a continuación.

$$Q_{gen} = m_7 h_7 - m_8 h_8 - m_1 h_1 \quad (19)$$

$$Q_{cond} = m_1 h_1 - m_2 h_2 \quad (20)$$

$$Q_{ab} = m_4 h_4 + m_{10} h_{10} - m_5 h_5 \quad (21)$$

$$Q_{evap} = m_3 h_3 - m_4 h_4 \quad (22)$$

$$h_5 = h_6 + w_1 \quad (23)$$

$$w = v_5 (P_a - P_b) \quad (24)$$

$$Q_{reg} = m_6 h_6 + m_8 h_8 - m_7 h_7 - m_9 h_9 \quad (25)$$

**2.2. Simulación.** El modelo matemático descrito en la sección 2.1, fue programado en software especializado, utilizando Helio para el motor Stirling, la solución agua-bromuro de litio para el sistema de refrigeración por absorción.

Las suposiciones tomadas en consideración fueron:

- Las pérdidas de calor en el CPS, no son tomadas en cuenta.
- La energía cinética, potencial y fuerzas de fricción para el estudio cinemático del motor no fueron incluidas.
- El diámetro del cuerpo del motor Stirling ( $D_m$ ) es el mismo que  $D_{abs}$ .

La simulación del sistema se efectúa con los valores descritos en la Tabla 2.

Tabla 2 Parámetros variados en la simulación.

Símbolo	Descripción	Valor
$C$	relación de concentración.	50-400
$D$	diámetro del colector (m)	1.4 m.
$I$	radiación Solar	600(W/m <sup>2</sup> )
$\eta$	eficiencia colector	0.85
$T_g$	temperatura del generador.	100°C
$D_m$	diámetro del cuerpo del motor	0.1143 m.

**3. ANÁLISIS DE RESULTADOS.** De acuerdo al modelado de la sección 2, con las consideraciones antes mencionadas y los valores iniciales descritos se obtuvieron los siguientes resultados para el concentrador solar, para el motor Stirling y para el sistema de refrigeración por absorción.

La Figura 4 muestra el área y diámetro del absorbedor variando la relación de concentración en un intervalo de 50 a 400. De la figura, puede apreciarse que entre mayor es la relación de concentración el diámetro del absorbedor y su área disminuyen. Asimismo, puede apreciarse que el absorbedor puede tener un radio en torno a 0.15 m para relaciones de concentración menores de 100.

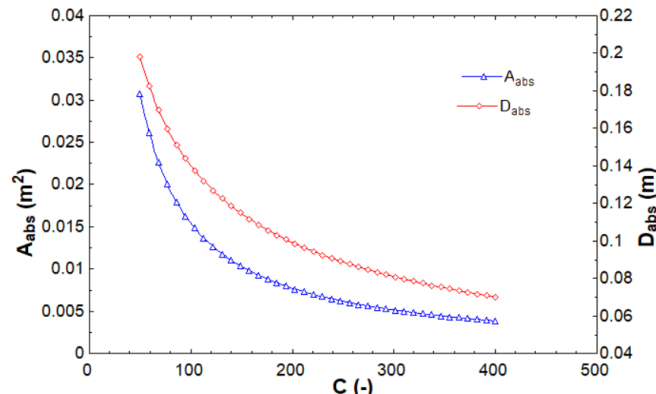
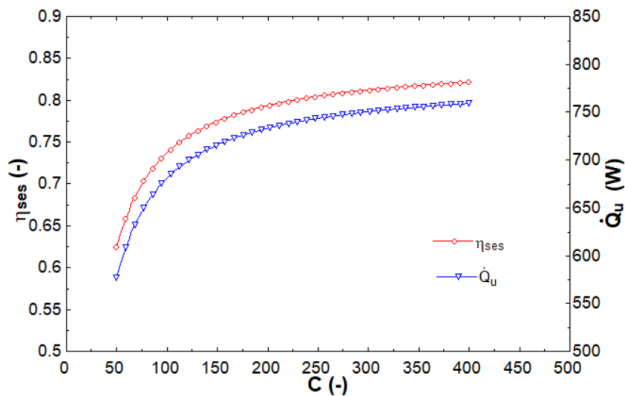


FIGURA 4 Área y diámetro del colector solar como función de la relación de concentración.

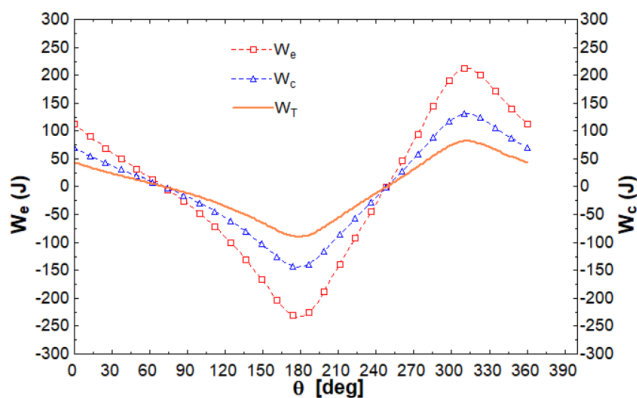
Con la variación de la relación de concentración, disminución del diámetro y área del absorbedor, los valores de eficiencia y calor útil de este dispositivo se incrementan, como se muestra en la Figura 5, donde puede apreciarse que, para relaciones de concentración menores de 100, el calor útil puede alcanzar valores de hasta 670 W aproximadamente.



**FIGURA 5** Eficiencia y calor útil en el CPS en función de la relación de concentración.

Con el análisis cinemático y termodinámico del motor Stirling, fue posible llevar a cabo la simulación de los diferentes fenómenos que suceden al interior del motor, a medida que el pistón y desplazador realizan sus recorridos al interior de las cámaras tanto fría como caliente, lo que permitió determinar los parámetros físicos en relación al desplazamiento de los mecanismos y fluido de trabajo que participan en el funcionamiento del motor.

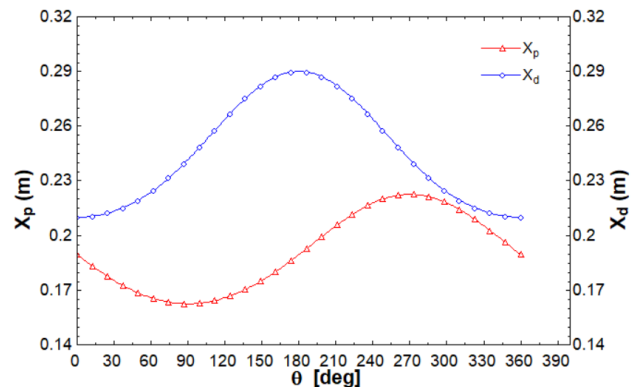
El trabajo de compresión, expansión y total que genera el motor Stirling se muestra en la Figura 6, donde se aprecia que la energía que entrega el motor, es del orden de los 100 W, potencia disponible para producción de energía eléctrica cuando se acopla a un generador o mecánicamente con otro sistema, para el aprovechamiento de esta energía disponible.



**FIGURA 6** Trabajo en el Motor Stirling.

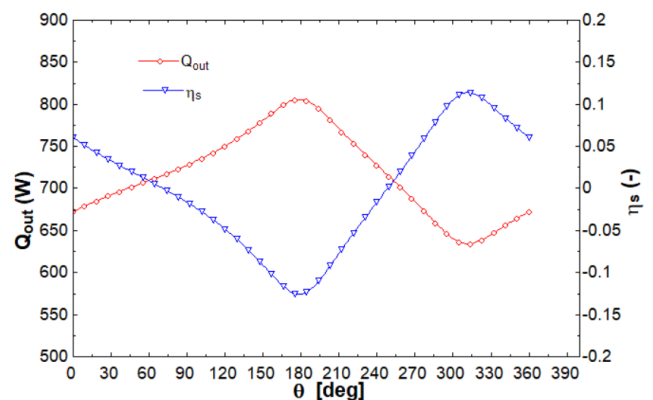
Las posiciones del pistón y desplazador varían en función del ángulo del cigüeñal. La Figura 7 muestra los

puntos donde se ubican la cara superior del pistón y la cara inferior del desplazador a lo largo de un ciclo completo. Las curvas no llegan a tocarse, lo que indica que estos elementos no chocan durante todo su recorrido.



**FIGURA 7** Posición del pistón y desplazador a lo largo de un ciclo del Motor Stirling.

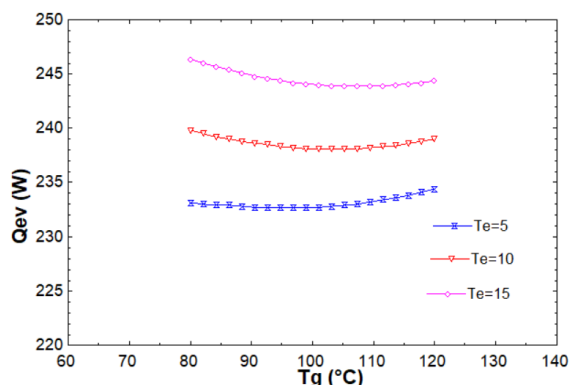
Una parte importante del estudio fue calcular el calor residual a la salida del motor, a fin de conocer la energía disponible para el funcionamiento del sistema de refrigeración por absorción, dato que se muestra en la Figura 8, donde se aprecia el calor de salida y la eficiencia del motor en función de la posición angular, relacionada con los grados de inclinación del mecanismo.



**FIGURA 8** Calor residual a la salida y eficiencia del motor Stirling.

Puede apreciarse que la mayor cantidad de calor a la salida, se da cuando la distancia entre pistón y desplazador es máxima, correspondiente a los 155°, mientras que la mayor eficiencia se da cuando la distancia entre el pistón y desplazador es mínima, correspondiente a los 110° de la posición del cigüeñal.

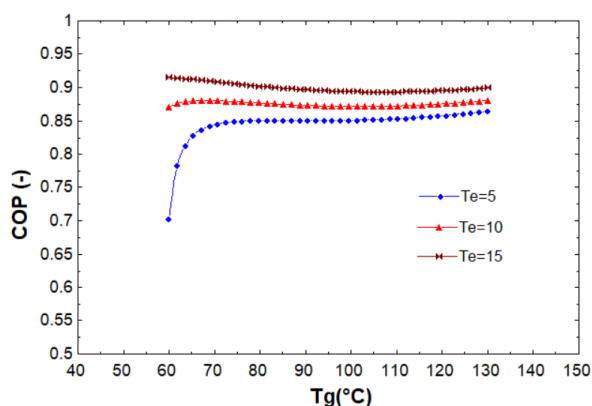




**FIGURA 9** Calor de evaporación del sistema de refrigeración por absorción.

Con los datos obtenidos del modelado y simulación del motor Stirling, se obtuvo la energía residual disponible para el funcionamiento del SRA, determinando la capacidad de enfriamiento del sistema, lo cual se aprecia en la Figura 9, misma que muestra el calor de evaporación en función de la temperatura en el generador y a diferentes temperaturas en el evaporador, apreciándose que puede obtenerse en torno a 245 W de calor de enfriamiento por el sistema de absorción al utilizar el calor residual del motor Stirling.

El coeficiente de operación, COP del SRA en función de la temperatura del generador y evaluada a diferentes temperaturas en el evaporador se muestra en la Figura 10, donde puede verse que con el incremento de temperatura en el generador y mayor temperatura en el evaporador aumenta el COP del sistema.



**FIGURA 10** Coeficiente de operación del Sistema de refrigeración por Absorción.

## 3. CONCLUSIONES

De los resultados, pudo encontrarse que el absorbedor puede tener un radio en torno a 0.15 m y que la eficiencia del concentrador solar puede alcanzar valores de hasta 70% para relaciones de concentración menores de 100.

El motor Stirling genera una potencia máxima del orden de 100 W, la cual puede utilizarse para generación de electricidad o para el funcionamiento de otro sistema.

Con la energía residual del motor Stirling que es alimentado por un Colector Parabólico Solar es factible hacer funcionar un sistema de Refrigeración por Absorción de simple efecto utilizando la solución agua-bromuro de litio, produciendo hasta 245 W en el evaporador, disponibles para enfriamiento.

## REFERENCIAS

### Artículos

- [1]. Guillen-Lambea, Silvia; Rodriguez-Soria, Beatriz; Marin, Jose M. *Air infiltrations and energy demand for residential low energy buildings in warm climates*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, (2019), vol. 116, p. 109469. 10.1016/j.rser.2019.109469
- [2]. Mehrpooya, M., Ghorbani, B., & Hosseini, S. S. *Thermodynamic and economic evaluation of a novel concentrated solar power system integrated with absorption refrigeration and desalination cycles*. Energy Conversion and Management, (2018). 175, 337-356. 10.1016/j.enconman.2018.08.109
- [3]. He, H., Wang, L., Yuan, J., Wang, Z., Fu, W., & Liang, K. *Performance evaluation of solar absorption-compression cascade refrigeration system with an integrated air-cooled compression cycle*. Energy Conversion and Management, (2019). 201, 112153. 10.1016/j.enconman.2019.112153
- [4]. Lijuan, H., Wang, S., Suxia, L., & Xuan, W. *Numerical and experimental evaluation of the performance of a coupled vapour absorption-compression refrigeration configuration*. (2019). International Journal of Refrigeration 99, 429-439. 10.1016/j.ijrefrig.2018.11.023





- 
- [5]. Reyes, J., Zacarías, A., Jiménez, J. A., Donís, F., & Gutiérrez, C. *Modelado de un Colector Solar Parabólico con Motor Stirling Para uso Doméstico y Pequeña Industria*. In XXIV Congreso Internacional Anual de la SOMIM (2018). (pp. 145-150).
- [6]. Açikkalp, E., Kandemir, S. Y., & Ahmadi, M. H. *Solar driven Stirling engine-chemical heat pump-absorption refrigerator hybrid system as environmental friendly energy system*. Journal of environmental management, (2019). 232, 455-461. 10.1016/j.jenvman.2018.11.055
- [7]. Dai, D., Liu, Z., Yuan, F., Long, R., & Liu, W. *Finite time thermodynamic analysis of a solar duplex Stirling refrigerator*. Applied Thermal Engineering, (2019). 156, 597-605. 10.1016/j.applthermaleng.2019.04.098
- [8]. Barreto, G., & Canhoto, P. *Modelling of a Stirling engine with parabolic dish for thermal to electric conversion of solar energy*. Energy Conversion and Management, (2017). 132, 119-135. 10.1016/j.enconman.2016.11.011
- [9]. Zacarias, A., Quiroz, J. A., Gutiérrez-Urueta, G. L., Venegas, M., Carvajal, I., & Rubio, J. *Comparison between adiabatic and nonadiabatic absorption chillers using ammonia-lithium nitrate and water-lithium bromide solutions*. Heat Transfer Research, 51(7), (2020). 10.1615 /HeatTransRes. 2019026621

## Libros

- [10]. D. Yogui G., *Principles of Solar Engineering*, 3er Edition ,(2015), Ed. Taylor & Francis Group





## $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ como fotocatalizador en la degradación de fenol asistida por luz solar

SARA NÚÑEZ-CORREA<sup>1\*</sup>, HUGO PÉREZ-PASTENES<sup>1</sup>, ENRIQUE ALFONSO LÓPEZ-GUAJARDO<sup>2</sup>,  
ALEJANDRO MONTESINOS-CASTELLANOS<sup>2</sup>, JULIO GONZÁLEZ-GARCÍA<sup>3</sup>, QUETZALCÓATL C.  
HERNÁNDEZ-ESCOBEDO<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Campus Coatzacoalcos, 96538, Veracruz, México.

<sup>2</sup>Tecnológico de Monterrey, Escuela de Ingeniería y Ciencias, Ave. Eugenio Garza Sada 2501, Monterrey, 64849 Nuevo León, México.

<sup>3</sup>Tecnológico de Estudios Superiores de Coacalco, 16 de septiembre 54, Col. Cabecera municipal, Coacalco de Berriozabal, Estado de México 55700, México

<sup>4</sup>Escuela Nacional de Estudios Superiores, Universidad Nacional Autónoma de México, Campus UNAM 3001, Juriquilla, Qro., México.

Autor de Correspondencia: S. Núñez Correa ([sarnunez@uv.mx](mailto:sarnunez@uv.mx))

**RESUMEN** Binary  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  mixed oxide with atomic ratio  $\text{Al/Ti}=2$  (AT2) was prepared by the sol-gel method and was used in the solar-assisted photocatalytic degradation of phenol. A degradation reaction was carried out in a solar reactor (compound parabolic collector). AT2 sample was characterized by  $\text{N}_2$ -physisorption and temperature-programmed reduction (TPR). The results showed that 91% of phenol solution was wholly degraded after 1 hour only under solar radiation, this means an observed degradation rate constant of  $0.04 \text{ min}^{-1}$  and an initial degradation rate of  $6.67 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}_{\text{cat}} \text{ s}$ . The formulation of AT2 mixed oxide, in addition to increased surface area, could prevent electron hole-pair recombination and increase the adsorption capacity of phenol on the catalyst surface. The results suggest great potential of the AT2 mixed oxide for applications in solar assisted photocatalytic in phenol degradation.

**PALABRAS CLAVE** Solar photocatalysis,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , phenol degradation, coiled flow reactor, semi-contrinuous process.

### 1. INTRODUCTION

One of the most significant worldwide issues of recent years is the reduction and treatment of highly toxic organic pollutants generated from the chemical and petroleum industries. Wastewaters containing these substances, among which stand out, dissolved polycyclic aromatic hydrocarbon and phenols can contaminate groundwater resources and thus lead to serious pollution problems.

Phenol is a pollutant highly toxic that its used as raw material, product, or byproduct in several industries such as coal tar, gasoline, plastic, pesticide, and steel production [1].

Conventional methods for organic pollutant degradation in wastewater are based on different processes (chemical, physical, mechanical, and biological). Photocatalytic reactions involve two components: a light source that can be operated at either short wavelength (UV) or long wavelength (visible range; sunlight) and a semiconductor material dispersed in the contaminated solution. In the interfacial region between the excited solid and the solution, the degradation reactions of the contaminants take place, without the catalyst undergoing chemical changes [2,3]. To perform photocatalytic oxidations, it is needed a source of radiation in order to activate the catalyst particles with the required energy. In this framework, the possible use of solar radiation as an energy source gives this technology an essential environmental added value [4]. Solar energy is free, and approximately 90% of its UV radiation reaches the Earth's surface [5]. Mexico has long-wavelength irradiances (UV-A, within the range of 315–400 nm) that can reach up to  $30 \text{ W/m}^2$  or higher on sunny days, while it has been recorded  $10 \text{ W/m}^2$  on cloudy days (with instantaneous maximum of  $30 \text{ W/m}^2$ ).

A novel type of reactor to carry out solar photocatalytic degradations is the Compound Parabolic Collector (CPC), which consists of a combination of parabolic concentrators, namely, parabolas with compound rotation or involute that have a reflective surface. This type of static collector is placed around a cylindrical glass tube that serves as photoreactor to maximize and concentrate the incident rays in the reactor. Furthermore, CPC is one of the devices that provide one of the best optics for low pollutant concentration





systems due to the design of the reflective surface that allows the collection of the incident radiation (direct and diffusive) that reaches the aperture area of the solar collector. This collected radiation will be available for carrying out the photocatalytic degradation of the pollutant. UV radiation reflected by the CPC can be redistributed around the back of the photoreactor resulting in complete area coverage of the reactor by sunlight. Another benefit of this type of photoreactor configuration is that it does not require any refrigeration equipment since there is no overheating of the reacting phases [6,7].

Titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ), zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ), cadmium sulfide ( $\text{CdS}$ ) and iron oxides ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) are amongst the most common materials for carrying out photocatalytic reactions due to their suitable properties such as valence bands with oxidizing potential (+1 to +3.5 V) and moderate-reductive conduction bands (0.5 to -1.5 V). These materials can be excited by photons with low energy, absorbing part of the solar radiation within the incident spectrum on the Earth surface ( $\lambda > 310 \text{ nm}$ ) [8,9].

Within the catalyst mentioned above,  $\text{TiO}_2$  has been widely studied due to its capabilities to photochemically degrade pollutants in liquid and gaseous streams [6,8,9]. Moreover,  $\text{TiO}_2$  presents important surface properties such as its high reducibility (formation of non-stoichiometric oxides) and its type *n* semi-conductive behavior caused by *d* electrons who possess as a transition cation  $\text{Ti}^{4+}$ . The high chemical stability of  $\text{TiO}_2$  makes it suitable for working over a wide range of pH values while it is capable of producing electronic transitions by light absorption in the near-ultraviolet range (UV-A), and, depending on its crystalline structure, can be excited below  $\leq 400 \text{ nm}$  wavelengths for anatase and  $410 \text{ nm}$  for rutile [6,9]. However,  $\text{TiO}_2$  presents some disadvantages that limit its use in the water industry, such as low specific surface area (between  $30\text{-}60 \text{ m}^2/\text{g}$ ) and high electron-hole pairs recombination rate that significantly limits the photocatalytic degradation of organic compounds on the catalyst surface [7-8]. For the above, one of the most viable and practical approaches is to modify  $\text{TiO}_2$  by various methods: metal deposition, hybrids with nanomaterials, surface adsorbates, heterogeneous composites, doping, among others [13]. Within these methods, the use of  $\text{TiO}_2$ -based mixed oxides could modify the surface of the catalyst generating more reactive materials to specific substrates concerning structural and morphological innovations, which

also include electronic modifications by the addition of another metal.

For this purpose, aluminum oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) represents one of the most commercially essential support materials, with many studies focused on the chemical, structural and surface properties of aluminum hydroxides and their transition phases, as well as the various methods of their transformation to  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [10].

To take advantage of the surface and electronic properties of  $\text{TiO}_2$  and textural-thermal characteristics of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , this work proposes the formulation of a binary  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  mixed oxide as a catalyst for the photocatalytic degradation of phenol in a CPC coiled reactor solar assisted.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Materials synthesis

The  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  mixed oxide photocatalyst was prepared by the sol-gel method to obtain an atomic ratio  $\text{Al/Ti} = 2$  (AT2) following the methodology described elsewhere [11]. Aluminum tri-sec-butoxide [ $\text{Al}(\text{O}i\text{Bu})_3$ ] (97%), titanium (IV) isopropoxide [ $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ ] (97%) and 2-propanol (99%) were used as raw material and were purchased from Merck. The nominal molar ratios to synthesize the oxide supports were alcohol: water: acid: alkoxide = 65:30:0.2:1.

### 2.2 Characterization

The textural properties of the support were evaluated by  $\text{N}_2$ -physisorption at 77 K using an Autosorb-1, Quantachrome Instruments apparatus. The sample was out-gassed at 473 K for 12 h under vacuum conditions before the measurement. Temperature-programmed reduction (TPR, ISRI-RIG-100 unit) with hydrogen analysis was performed using a mixture of  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (10% v/v) with a gas flow rate of  $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  and a heating rate of  $10 \text{ K min}^{-1}$  to 523 K.

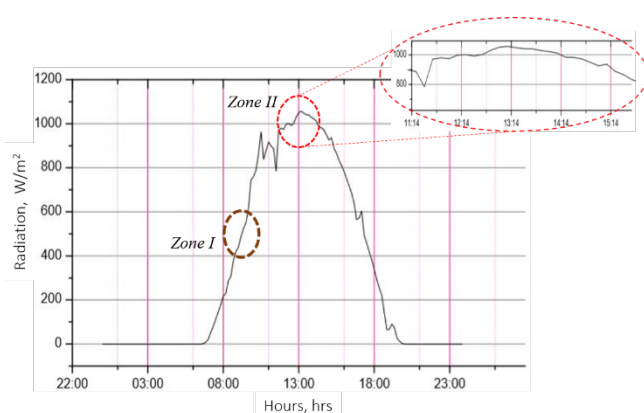
### 2.3 Experimental set-up for photocatalytic degradation

Prior to the photocatalytic degradation, a calibration curve was obtained by measuring phenol solutions (99%, Merck) at concentrations ranging from 10 to 100 ppm in a UV spectrometer (Perkin Elmer, Lambda 365). The final solution used for the degradation experiments consisted of 200 mL with 60 ppm phenol and 0.2 g of AT2 catalysts (0.1% w/w).

Historical data of the overall radiation from the test area were collected to identify the time-zones and dates, at which the ideal conditions for carrying out the degradations experiments will be met, since solar radiation mainly



depends on the local atmospheric conditions and composition of the test area, as well as the reflectance of the terrain. The test area was located within ~5 km coverage radius of the Meteorological Synoptic Station of southern Veracruz, Mexico (latitude 18° 08' 24.61", length 94° 30' 39.31", altitude 28). From the obtained data, the ideal conditions to carry out the experiments were during summer, specifically in June 2018. The representative average solar radiation from the date that the experiments were carried out is shown in Figure 1.



**FIGURE 1.** Average solar radiation from June 8<sup>th</sup>, 2018 in Coatzacoalcos, Veracruz, Mexico. Data obtained from ESIME (CONAGUA).

From this figure, three different photocatalytic degradation experiments were performed with the AT2 catalyst: *i*) without direct sunlight (AT2-ws); *ii*) with variable solar radiation (*zone I*, AT2-zI); *iii*) At the zone (almost stable) of solar radiation (*zone II*, AT2-zII).

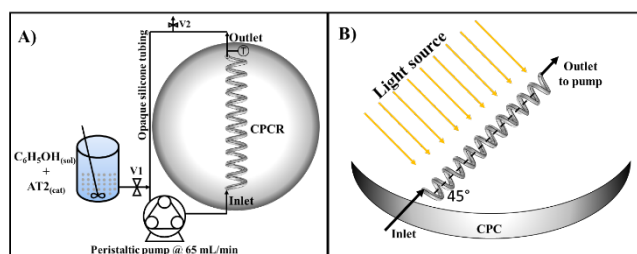
Photocatalytic degradation of phenol was carried out in a CPC Reactor, which consisted of a coiled-borosilicate glass tube placed above a parabolic collector of 50 cm of diameter. The geometrical characteristics of the reactor was chosen due to its compactness and enhancement in transport processes (mass and heat transfer) even at a laminar flow regime [12]. Moreover, it is necessary to consider the hydrodynamic conditions at which these transport processes are enhanced, that is, the fluidic conditions that ensure a complete suspension of AT2 and mixing of the reactive components throughout the reactor to minimize mass transfer limitations (from the contact of catalyst and fluid). To characterize this, the computation of the Reynolds number ( $Re$ , Equation 1) and Dean number ( $De$ , Equation. 2) was carried out. Since the reactor is a coiled tube, centrifugal forces will be acting

on the fluid and on the catalytic material that could modify the parabolic behavior of the velocity profile (characteristic of a laminar flow), that is, a dampening effect of the axially-disperse laminar flow occurs favoring the radial dispersion of the reactive components and thus, behaving as a near-plug flow reactor [13].  $De$  number characterizes the influence and intensity of the centrifugal forces and inertial forces over viscous forces.

$$Re = \frac{\rho \bar{v} d_i}{\mu} \quad (1)$$

$$De = Re \sqrt{\frac{d_i}{D_c}} \quad (2)$$

Preliminary tests were carried out to determine the necessary flow rate to achieve the suspension from 25 mL/min to 85 mL/min. From these experiments, a minimum of 65 mL/min is required to carry out the reaction without any fluidic problems, which corresponds to  $Re = 197$  and  $De = 95$ . At this Dean number, a deviation of the velocity profile may be taking place (achieving a near-plug flow behavior) which contributes to the formation of the suspension; thus, the phenol degradation experiment was carried out at 65 mL/min with a mean local light exposure time of 20 s (local time that an element of fluid experience from the inlet to the outlet of the coiled reactor). The experimental set-up for the photocatalytic degradation of phenol is shown in Figure 2. The phenol solution and AT2 particles were vigorously mixed in a magnetic stirring plate to create a homogeneous suspension while being wholly insulated from the sunlight.



**FIGURE 2.** A) Experimental set-up for the photocatalytic degradation of phenol in a CPC-coiled reactor; B) Positioning of the coiled reactor with respect to the solar collector.

The suspension was fed into the reactor by a peristaltic pump while the globe valve (V1) was open. The coiled reactor was kept at a 45° angle with respect the CPC, and the solution was uniformly fed from the bottom part of the coiled tube to displace any air contained in the system through the air vent valve (V2). Once valves V1 and V2 were closed and the system reached a steady-state operation, the coiled tube



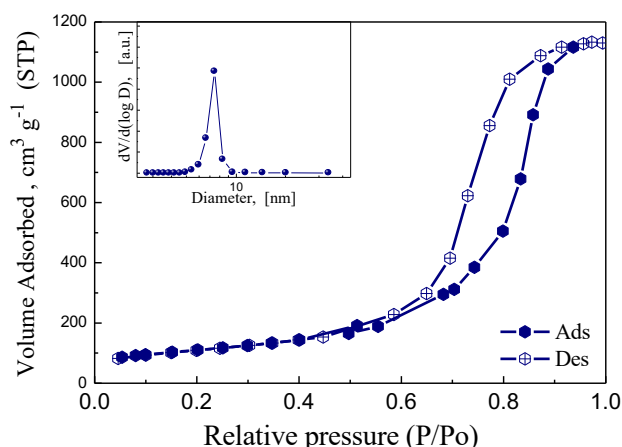


was uncovered, and the photocatalytic reaction took place. Opaque silicone tubing was used to connect the CPC to the peristaltic pump to ensure that the reaction only takes place in the exposed part of the system. The temperature was monitored at the outlet of the CPC throughout the reaction time, having a total of 6°C increase with respect the initial temperature ( $\sim 2^\circ\text{C}/\text{h}$  temperature ramp). Samples were taken each 20 min and were analyzed by UV spectrometry.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. $\text{N}_2$ physisorption

$\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms for AT2 photocatalyst are shown in Figure 3. According to the IUPAC classification, the isotherm could be considered as IV type related with mesoporous structure and with and H1 type hysteresis. The presence of Ti in the structure of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  had significant effects on the textural properties compared with those reported in the pure oxides [14]. The AT2 sample displayed a specific surface area of  $422 \text{ m}^2/\text{g}$  and a homogenous pore-size distribution. The textural characteristics of the materials obtained were comparable with previous works [14-16].

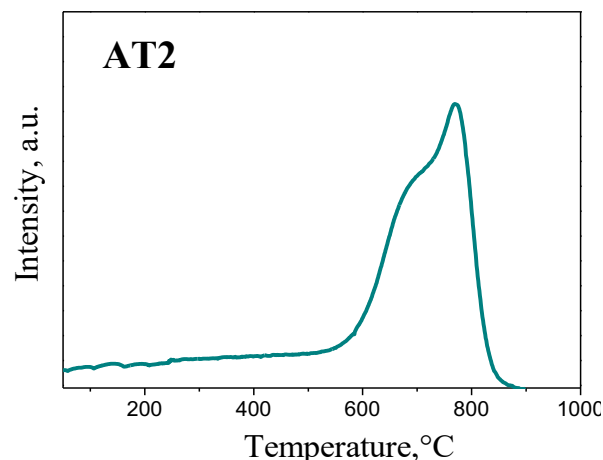


**FIGURE 3.**  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms (at 77 K) of AT2 photocatalyst calcined (under static air) at 773 K. Open symbols: desorption branch.

#### 3.3. Temperature programmed reduction (TPR)

TPR profile of AT2 showed two peaks of  $\text{H}_2$  consumption signal; the onset of these signals was registered at  $\sim 600^\circ\text{C}$  (Figure 4). This temperature is higher than those reported for  $\text{TiO}_2$ , which may be ascribed to the stabilization of titania by strong interaction with the alumina matrix. Two TPR maxima in the AT2 profile were located at  $\sim 670$  and  $\sim 770$

$^\circ\text{C}$  related to the reduction of surface Ti species and bulk Ti species of  $\text{Ti}^{4+}$  to  $\text{Ti}^{3+}$  [16].



**FIGURE 4.** Temperature programmed reduction profile of AT2 calcined at  $500^\circ\text{C}$ .

According to Foger and Anderson [17], at low  $\text{TiO}_2$  content in mixed oxides, Ti would bind to Al atoms via oxygen bridges (Al-O-Ti bonds) decreasing the probability of Ti cations formation. On the other hand, for the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  mixed oxides with an equimolar relationship, a greater proportion of Ti-O-Ti bonds would facilitate the reduction of  $\text{Ti}^{4+}$  to  $\text{Ti}^{3+}$  cations. The formation of these cations could promote the generation of active sites with potential in photocatalyzed reactions.

#### 3.5. Phenol removal

The AT2 sample was evaluated in the degradation of phenol in an aqueous solution with an initial concentration of 60 ppm to investigate its photocatalytic activity. The influence of solar UV-A radiation on phenol removal efficiency is shown in Figure 5. In the test without direct sunlight (AT2-sw) a 7% phenol removal was observed, which could arise due to the adsorption of phenol in the surface of AT2 photocatalyst (the critical stage in the mechanism for the degradation of phenol [3]).

For the test assisted with solar radiation in the zone I (AT2-zI), the maximum degradation percentage was 38% in 3 h. In the case of the test conducted with solar radiation in zone II (AT2-zII), 91% of degradation was obtained at 1 h, while the maximum percentage was 98% in 3 h.



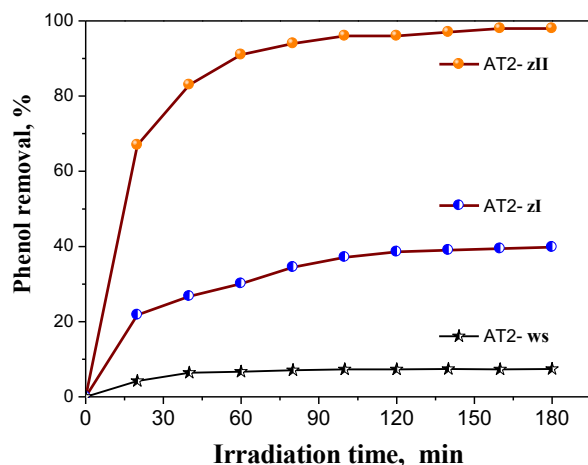


FIGURE 5. Phenol removal using AT2 photocatalyst in 3 hours.

The dependence of the phenol concentration degradation on the irradiation time, for the different experiments conducted, could be represented by a pseudo-first-order kinetic model (Equation 3)[18]:

$$IDR_{obs} = -\frac{dC_{phenol}}{dt} = -k_{obs}[Phenol] \quad (3)$$

Where  $IDR_{obs}$  is the observed initial degradation rate,  $k_{obs}$  is the pseudo-first-order rate constant (composed by a kinetic and mass transfer component), and  $C_{phenol}$  is the pollutant concentration in a given time (t). This model (Equation 3) assumes that mass transfer limitations (mass transfer from the bulk material (pollutant) to the catalyst surface) could be diminished and that a homogeneous suspension is achieved since the system could be considered as a near plug-flow reactor ( $De = 95$ ). Rearranging Equation 3 yields:

$$\ln\left(\frac{C_{phenol}}{C_0}\right) = -k_{obs}t \quad (4)$$

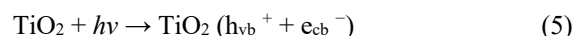
Where  $C_0$  is the initial phenol concentration. Thus, the observed rate constants are determined by plotting the  $\ln$  of the ratio of phenol concentration vs irradiation time. Results of  $k_{obs}$  and  $IDR_{obs}$  for the experimental tests are shown in Table 1. It is observed that the use of AT2 under ideal sun radiation (AT2-zII) achieves an  $IDR_{obs}$  ~7-fold and ~33-fold faster than those obtained under non-ideal irradiation conditions. It is essential to notice that the use of the mixed oxide enhances the degradation rate by 88% compared to that obtained by using  $TiO_2$  under ideal UV-radiations and same catalyst loading [19].

TABLE 1. Observed reaction rate constant and initial degradation rate of the different experiments performed.

Experiment	$k_{obs}$ [ $\text{min}^{-1}$ ]	$IDR_{obs} \times 10^{-4}$ [ $\text{m}^3/\text{kg cat} \cdot \text{s}$ ]
AT2-zII	0.04	6.67
AT2-zI	0.0058	0.97
AT2-ws	0.0012	0.2
UV/ $TiO_2$ [19]	0.021	3.55

In the AT2-zI assay, a lower observed rate of phenol degradation might be due to the blocking of active sites by some phenol intermediates such as catechol, hydroquinone, p-benzoquinone, and resorcinol [20], thus decreasing the photocatalytic activity of the AT2. In the same manner, the system could present mass transfer artifacts (blockage and equilibrium of the components) and present a high light penetration gradient due to the low intensity of sunlight. In the AT2-zII test, fast degradation rates are observed due to a decrease in the limitations mentioned above, specifically at the first 60 min), where the intermediates formed are entirely degraded due to homogenization in the concentration and light penetration gradients. Nonetheless, a decrease in the observed degradation rate is observed after 80 min of irradiation as the system approaches the equilibrium. This result is in agreement with several studies that discussed the increase in photocatalytic degradation rate with an increase in light intensity and homogeneity [20, 21].

In the literature, it has been reported that  $TiO_2$  could be excited by absorbing part of the radiation of the solar spectrum that affects the surface of the earth ( $\lambda < 388 \text{ nm}$ ) [6]. Bandgap excitation of  $TiO_2$  causes charge separation followed by scavenging of electrons and holes by surface adsorbed species [2], Eq. (5).



Where  $cb$  is the conduction band, and  $vb$  is the valence band. Thus, as a result of irradiation, the  $TiO_2$  particle can behave either as an electron donor or acceptor for molecules in contact with the semiconductor. On the semiconductor surface, the excited electron and the hole can participate in redox reactions with water, hydroxide ion ( $OH^-$ ), organic compounds or oxygen, leading to mineralization of the pollutant [2,6,8,21].

In addition to these two mechanisms, it is recognized that one of the most damaging aspects of  $TiO_2$  photoactivity is that simultaneous processes of electron recombination also take place, which can be very fast and consequently competitive with charge transfer [21].

For the above, the important issue governing the efficiency of photocatalytic oxidative degradation is minimizing electron-hole recombination by maximizing the





rate of interfacial electron transfer to capture the photogenerated electron and hole.

At the same time, another mechanism to increase adsorption on photocatalysts is to use high surface area supports, for example using porous alumina membranes, zeolites, activated carbons, among others [22,23]. With the earlier, the substrate is adsorbed and then transported to the surface of the  $\text{TiO}_2$  which increases the substrate concentration and therefore the efficiency of the process.

Has been reported in the recent literature that  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , obtained by the sol-gel synthesis, can be a novel alternative for the organic pollutants photodegradation, and has been proposed that hydroxyl groups on the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  surface are responsible for its photoactivity; this mechanism involves a charge transfer phenomenon on the surface when illuminated with UV light [24,25]. According to Casillas *et al* [24], on the surface of the alumina takes place a dehydroxylation process during the thermal treatment, generating some kind of site highly reactive defect in the material.

Within this framework, it is recognized that the photocatalytic efficiency of  $\text{TiO}_2$  depends, in part, upon the relative degree of branching of the reactive electron/hole pairs into interfacial charge-transfer reactions. For this purpose, the formulation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  mixed oxide as a photocatalyst in the degradation of phenol was decisive in increasing the activity of this material. The results suggest that in AT2, in addition to increasing surface area, also were modified interfacial charge-transfer reactions and increasing the adsorption capacity on the catalyst surface. A synergistic effect of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oxide on phenol degradation by producing OH free radicals [23]. Additionally, the presence of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on  $\text{TiO}_2$  maintains phenol molecules near the sites of  $\text{TiO}_2$  (local concentration effect), which may increase degradation rate as observed in Table 1.

The photocatalyst most used all has been  $\text{TiO}_2$ , which has been very safe and effective, however the formulation of an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  mixed oxide in addition to increasing surface area, could prevent electron hole-pair recombination and increasing the adsorption capacity of phenol on the catalyst surface.

## 6. CONCLUSIONS

The use of binary  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  mixed oxide in the solar photocatalysis system was found to be an efficient method

for degrading phenol. This material has high BET specific surface area and pore size uniform distribution, which are excellent characteristics for the adsorption and diffusion of phenol molecules to the active sites resulting in competent photocatalytic activity for the degradation of phenol in aqueous medium.

Based on the results of characterization of the photocatalyst it is suggested that the  $\text{TiO}_2$  contained in the sample AT2 is in different arrangements or sites within the matrix of alumina, evidencing that this component could be efficiently dispersed on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  surface. It is proposed that the intimate contact between  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  are beneficial characteristics for the separation of the photogenerated charge carriers in order to prevent the recombination rate of photogenerated electron-hole pairs.

## Acknowledgments

This research is in-part product of the Project 266632 “Laboratorio Binacional para la Gestión Inteligente de la Sustentabilidad Energética y la Formación Tecnológica” [“Bi-National Laboratory on Smart Sustainable Energy Management and Technology Training”], funded by the CONACYT SENER Fund for Energy Sustainability (Agreement: S0019-2014-01).

## REFERENCES

- [1]. M.A. Atieh, *Removal of Phenol from Water Different Types of Carbon– A Comparative Analysis*. APCBEE Procedia 10:136–141 (2014). 10.1016/j.apcbee.2014.10.031.
- [2]. A. Ibbadon, P. Fitzpatrick, *Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications*. Catalysts 3:189–218 (2013) 10.3390/catal3010189.
- [3]. S.S. Rayalu, P.A. Mangrulkar, S.P. Kamble, M.M. Joshi, J.S. Meshram, N.K. Labhsetwar, *Photocatalytic degradation of phenolics by N-doped mesoporous titania under solar radiation*. Int. J. Photoenergy. 2012:1-10 (2012). 10.1155/2012/780562.
- [4]. A.H. Almasoud, H.M. Gandayh, *Future of solar energy in Saudi Arabia*. J. King Saud Univ. - Eng. Sci. 27:153–157 (2015). 10.1016/j.jksues.2014.03.007.
- [5]. World Health Organization, *Artificial tanning sunbeds: risk and guidance*. Artif. Tann. Sunbeds Risk Guid. 20 (2003). 10.1016/B0-12-227055-X/01300-6.
- [6]. J.C. Morales-Mejía, R. Almanza, F. Gutiérrez, *Solar photocatalytic oxidation of hydroxy phenols in a CPC reactor with thick  $\text{TiO}_2$  films*. Energy Procedia 57:597–606 (2014). 10.1016/j.egypro.2014.10.214.





- [7]. M. Tian, Y. Su, H. Zheng, G. Pei, G. Li, S. Riffat, *A review on the recent research progress in the compound parabolic concentrator (CPC) for solar energy applications*, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 82:1272–1296 (2018). 10.1016/j.rser.2017.09.050.
- [8]. P. Singh, P. Shandilya, P. Raizada, A. Sudhaik, A. Rahmani-Sani, A. Hosseini-Bandegharai, *Review on various strategies for enhancing photocatalytic activity of graphene based nanocomposites for water purification*. *Arab. J. Chem.* (2018). 10.1016/j.arabjc.2018.12.001.
- [9]. P. Siliya, Z. Yaakob, V. Suraja, N.N. Binitha, Z.S. Akmal, *An enthusiastic glance in to the visible responsive photocatalysts for energy production and pollutant removal, with special emphasis on titania*. *Int. J. Photoenergy*. 2012 (2012). 10.1155/2012/503839.
- [10]. S. Lamouri, M. Hamidouche, N. Bouaouadja, H. Belhouchet, V. Garnier, G. Fantozzi, J.F. Trelkat, *Control of the  $\gamma$ -alumina to  $\alpha$ -alumina phase transformation for an optimized alumina densification*. *Bol. La Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* 56:47–54 (2017). 0.1016/j.bsecv.2016.10.001.
- [11]. J. Escobar, J.A. De los Reyes, T. Viveros, *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 (2002). 10.1021/ie990487o.
- [12]. E. López-Guajardo, E. Ortiz-Nadal, A. Montesinos-Castellanos, K.D.P. Nigam, *Coiled flow inverter as a novel alternative for the intensification of a liquid-liquid reaction*. *Chem. Eng. Sci.* 169:179–185 (2017). 0.1016/j.ces.2017.01.016.
- [13]. S. Agrawal, K.D.P. Nigam, *Modelling of a coiled tubular chemical reactor*. *Chem. Eng. J.* 84:437–444. (2001) 10.1016/S1385-8947(00)00370-3.
- [14]. J.A. Montoya, P. Del Angel, T. Viveros, *The effect of temperature on the structural and textural evolution of sol-gel  $Al_2O_3$ - $TiO_2$  mixed oxides*. *J. Mater. Chem.* 11:944–950 (2001) 10.1039/b008161m.
- [15]. S. Núñez-Correa, A. Montesinos-Castellano, J.A. de los Reyes, *Performance and S resistance of novel supported PdPt catalysts on  $Al_2O_3$ - $TiO_2$  material in hydrogenation of biphenyl*. *Mater. Res. Innov.* 12 55–59 (2008). 10.1179/143307508X270785.
- [16]. D. Chen, E.H. Jordan, *Sol-gel synthesis and characterization of  $Al_2O_3$ - $TiO_2$  nanocrystalline powder*. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 50:44–47 (2009). 10.1007/s10971-009-1897-2.
- [17]. K. Fogar, *Dispersed Metal Catalysts*, in *Catal. Sci. Technol.* Vol. 6, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 227–305 (1984). 10.1007/978-3-642-93250-2\_4.
- [18]. M.A. Behnajady, N. Modirshahla, R. Hamzavi, *Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by  $ZnO$  photocatalyst*. *J. Hazard. Mater.* 133:226–232 (2006) 10.1016/j.jhazmat.2005.10.022.
- [19]. F. Akbal, A. Nur Onar, *Photocatalytic Degradation of Phenol*, *Environ. Monit. Assess.* 83:295–302 (2003) 10.1023/A:1022666322436.
- [20]. D. Curcó, J. Giménez, A. Addardak, S. Cervera-March, S. Esplugas, *Effects of radiation absorption and catalyst concentration on the photocatalytic degradation of pollutants*. *Catal. Today.* 76:177–188 (2002). 10.1016/S0920-5861(02)00217-1.
- [21]. G.C. Collazzo, E.L. Foletto, S.L. Jahn, M.A. Villetti, *Degradation of Direct Black 38 dye under visible light and sunlight irradiation by N-doped anatase  $TiO_2$  as photocatalyst*, *J. Environ. Manage.* 98:107–111 (2012). 10.1016/j.jenvman.2011.12.029.
- [22]. A. Ajmal, I. Majeed, R.N. Malik, H. Idriss, M.A. Nadeem, *Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on  $TiO_2$  based photocatalysts: A comparative overview*. *RSC Adv.* 4:37003–37026 (2014). 10.1039/c4ra06658h.
- [23]. M. Nikazar, K. Gholivand, K. Mahanpoor, *Photocatalytic degradation of azo dye Acid Red 114 in water with  $TiO_2$  supported on clinoptilolite as a catalyst*. *Desalination.* 219:293–300 (2008). 10.1016/j.desal.2007.02.035.
- [24]. J.E. Casillas, F. Tzompantzi, S.G. Castellanos, G. Mendoza-Damián, R. Pérez-Hernández, A. López-Gaona, A. Barrera, *Promotion effect of  $ZnO$  on the photocatalytic activity of coupled  $Al_2O_3$ - $Nd_2O_3$ - $ZnO$  composites prepared by the sol – gel method in the degradation of phenol*. *Appl. Catal. B Environ.* 208:161–170 (2017). 10.1016/j.apcatb.2017.02.030.
- [25]. Y. Piña-Pérez, F. Tzompantzi-Morales, R. Pérez-Hernández, P. Acevedo-Peña, *Photocatalytic activity of  $Al_2O_3$  improved by the addition of  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  synthesized by the sol-gel method*. *Fuel.* 198:11–21 (2017). 10.1016/j.fuel.2016.12.040.







## Simulación CFD de un biorreactor de columna de burbujeo para el crecimiento de *Rhizopus oryzae*

J. ALVAREZ-VEGA<sup>1</sup>, R. GUADARRAMA-PÉREZ<sup>2</sup>, J. RAMÍREZ-MUÑOZ<sup>3</sup>, H.H. LEÓN-SANTISTEBAN<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Posgrado en Ingeniería de Procesos, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Ciudad de México, CDMX, 02200, México.

<sup>2</sup> Posgrado en Ciencias Naturales e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Cuajimalpa, CDMX, México.

<sup>3</sup> Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Ciudad de México, CDMX, 02200, México.

<sup>4</sup> Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Ciudad de México, CDMX, 02200, México.

Autor de Correspondencia: Javier Alvarez Vega (e-mail: vajavier@outlook.com).

**RESUMEN** Se presenta el estudio de la hidrodinámica de un biorreactor de columna de burbujeo de escala laboratorio usado para el crecimiento del hongo filamentoso *Rhizopus oryzae* mediante dinámica de fluidos computacional. Se realizaron simulaciones tridimensionales en estado transitorio usando modelos multifásicos. Se realizó un análisis sistemático de independencia de malla verificando el efecto de la discretización espacial y temporal, obteniendo resultados numéricos independientes del número de elementos de la malla computacional. Para este análisis, se tuvo especial cuidado en refinar la malla computacional en las superficies cercanas a la entrada de la fase dispersa del difusor hacia el reactor y consideraciones del paso temporal. Las simulaciones se implementaron usando el enfoque de múltiples fluidos eulerianos acoplado al modelo de turbulencia kappa-epsilon. Se obtuvieron buenos resultados de independencia de malla, con errores absolutos menores al 5% en los parámetros globales y errores menores al 10% en parámetros locales. Se ejecutaron simulaciones para la hidrodinámica de la columna considerando el inicio del proceso y se contrastan con el crecimiento del hongo a las 24 horas.

**PALABRAS CLAVE:** Columna de burbujeo, Simulación CFD, *Rhizopus oryzae*, Simulación multifásica.

### 1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de la industria química e industrias derivadas ha sido el motor para el desarrollo económico, social y tecnológico, sin embargo, a su vez ha derivado en problemas

de contaminación ambiental, debido principalmente a la persistencia de compuestos remanentes de su operación.

En las últimas décadas se ha realizado énfasis en el diseño y desarrollo de procesos que resuelvan problemas de contaminación, a la par de procesos más eficientes, así como la reducción de costes de operación y energéticos [4,21,22]. Claro ejemplo de esto, es el desarrollo de procesos para la remoción de contaminantes, por ejemplo para la remoción de pentaclorofenol (PCP), que es un compuesto semivolátil organoclorado de uso común en diversas industrias. En la industria de la madera éste es usado como agente preservante contra hongos, bacterias e insectos. Para estos propósitos, el pentaclorofenol ha sido usado en grandes volúmenes y hay evidencias que esto ha causado afectos adversos en la salud de los seres humanos y los ecosistemas [1, 2].

En el contexto nacional, la aplicación de pentaclorofenol se realiza mediante procesos artesanales, este tipo de procesos no hacen uso de diferenciales de presión, por lo que el pentaclorofenol no penetra dentro de la madera, facilitando su volatilización hacia el ambiente [3].

La degradación o remoción de PCP puede llevarse a cabo por procesos abióticos, por mencionar algunos, absorción, volatilización y fotodegradación, [4]. Por otra parte, se han desarrollado procesos de degradación mediante el uso de plantas, microorganismos o consorcios microbianos, como un método de menor costo y menores consumos energéticos [4, 5, 6]. Existe una gran variedad de condiciones bajo las cuales se puede degradar o remover PCP. Diversos microorganismos han sido estudiados por su potencial para degradación de PCP. En la referencia [4] presentan un estudio extenso de diversos microorganismos y su capacidad de degradación y remoción de pentaclorofenol en diversas matrices. La velocidad de degradación o remoción depende de múltiples factores, como son el microorganismo





empleado, la concentración de pentaclorofenol presente y las condiciones del proceso [4].

El hongo filamentoso *R. oryzae* ha sido estudiado como un agente potencial para la remoción de PCP, debido a que logra crecer en medios con contenidos de PCP [7, 8, 9] logrando remociones hasta del 92% en tiempos de proceso de 24 horas [9].

Los reactores de columna de burbujeo han demostrado ser los más adecuados para el crecimiento de *R. oryzae*, debido principalmente a sus características morfológicas [10,11]. En los reactores de columna de burbujeo el mezclado resulta de relevancia para el sistema. El flujo local, la turbulencia, el hold-up del gas, se encuentran correlacionados de manera compleja con las variables operativas y de diseño [15].

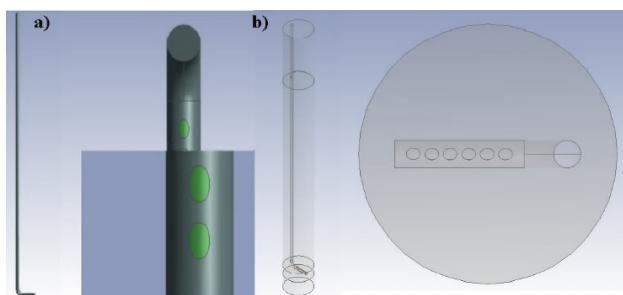
Por otra parte, el cambio en la reología del medio de cultivo que suele tener un efecto negativo en la tasa de transferencia de masa de oxígeno, así como la interacción de la tasa de consumo de oxígeno, los cuales son primordiales para el desarrollo del microorganismo y en los rendimientos del proceso [23]. Los modelos de flujo computacional permiten predecir y comprender estas interacciones [12].

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

En este apartado se muestra la generación de la geometría y la formulación del modelo para la simulación hidrodinámica de la columna de burbujeo.

### 2.1. Geometría y malla

Para simular el flujo en el interior de la columna de burbujeo se realizó una geometría 3D que incluye la geometría del difusor, sin simplificar la geometría del difusor y la entrada de gas (Figura 1.) usando el software DesignModeler®.



**FIGURA 1.** Geometría del biorreactor a) Difusor tipo L, b) vista superior de la columna de burbujeo.

Las mallas computacionales se generaron mediante el uso del software Meshing® con la finalidad de extraer valores globales y locales en regiones de interés dentro del biorreactor. El método de mallado se realizó por secciones, definiendo la sección alrededor del difusor tipo L del biorreactor, refinando la geometría mediante el comando body sizing (Figura 2).

El número de elementos, así como el tamaño del paso temporal se definieron mediante un estudio de independencia de malla, comúnmente se realiza mediante incrementos de la densidad de malla (duplicando el número de elementos en cada malla) hasta que la variable de seguimiento numérico resultante no presente un cambio significativo, definiendo como malla independiente la de menor cantidad de elementos. El estudio de independencia de malla se llevó a cabo analizando parámetros globales y locales en el reactor, los resultados son descritos en la sección 3.1.1 y 3.1.2.

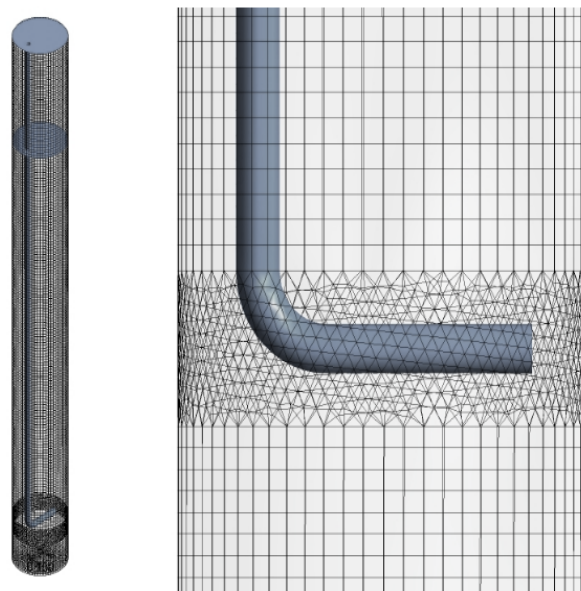
Las dimensiones de la columna y el difusor se especifican en la Tabla 1 y Tabla 2, respectivamente. Se realizaron cuatro mallas para la discretización espacial, con número de elementos de 64262, 144762, 237903, 612902, denominándose malla1, malla 2, malla 3 y malla 4, respectivamente. En la Tabla 3. Se presentan los parámetros de calidad de cada una de las mallas.

**TABLA 1.** Medidas de la columna.

Dimensiones de la columna	
Diámetro ( $d_o$ ) [ cm ]	6
Altura ( $H_c$ ) [ cm ]	60
Altura de operación ( $H_o$ ) [ cm ]	48

**TABLA 2.** Medidas del difusor.

Dimensiones del difusor	
Altura [ cm ]	60
Diámetro [ in ]	1/4
Barrenación [ in ]	1/8
Medida de L [ cm ]	4



**FIGURA 2.** Mallado de columna de burbujeo.



## 2.1.1 Modelo de turbulencia

El estudio de la turbulencia en una columna de burbujeo resulta de relevancia para los procesos de transferencia de masa, así mismo resulta relevante para el estudio de la coalescencia y el rompimiento de burbujas en sistemas multifásicos gas-líquido [15].

La turbulencia dentro del biorreactor se soluciona mediante el modelo  $\kappa-\varepsilon$  estándar, el modelo corresponde a dos ecuaciones de transporte, correspondientes a la energía cinética turbulenta ( $\kappa$ ) y a la disipación turbulenta ( $\varepsilon$ ) [13, 16, 17].

$$\mathcal{P} \frac{\partial(\rho\kappa)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\kappa\mathbf{U}) = \nabla \cdot \left[ \frac{\mu_t}{\sigma_\kappa} \nabla \kappa \right] + \mathcal{P} - \rho\varepsilon \quad (4)$$

$$\frac{\partial(\rho\varepsilon)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\varepsilon\mathbf{U}) = \nabla \cdot \left[ \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \nabla \varepsilon \right] + C_{1\varepsilon} \frac{\mathcal{P}\varepsilon}{\kappa} - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{\kappa} \quad (5)$$

donde  $\mathcal{P}$  es el termino fuente,  $\mu_t$  es la viscosidad turbulenta definida como:

$$\mu_t = \frac{C_\mu \kappa^2}{\varepsilon} \quad (6)$$

$C_\mu, \sigma_\kappa, \sigma_\varepsilon, C_{1\varepsilon}, C_{2\varepsilon}$  son constantes que dependen del ajuste de los datos para un amplio rango de flujos turbulentos. Los valores estándar para las constantes son [13, 16, 17]:

$$C_\mu = 0.09, \sigma_\kappa = 1.00, \sigma_\varepsilon = 1.30, C_{1\varepsilon} = 1.44, C_{2\varepsilon} = 1.92$$

## 2.2.2. Solución Numérica

La solución numérica se realizó mediante ANSYS-Fluent® 17.1 por el método de volumen finito. Las condiciones de frontera usadas en las superficies solidas son de no deslizamiento. Se hizo uso de una condición de frontera de presión atmosférica para la salida de la columna. Se usó un esquema segregado COUPLED y gradiente espacial basado en celdas de mínimos cuadrados, para los modelos de turbulencia se seleccionó un esquema de primer orden al ser más estables que los de segundo orden.

## 2.2.3 Análisis de independencia de malla

El hold-up es un parámetro hidrodinámico clave para el diseño de una columnas de burbujeo, es calculado mediante

**TABLA 3. Elementos de malla y parámetros de calidad.**

Malla	Oblicuidad			Ortogonalidad		
	Min (E-4)	Media	Max	Min	Media	Max
1	5.5235	0.1745	0.8773	0.1701	0.9401	0.9996
2	3.3661	0.1586	0.9318	0.2042	0.9454	0.9998
3	1.0255	0.1810	0.8607	0.2474	0.9140	0.9998
4	5.4039	0.1569	0.8642	0.2137	0.9516	0.9999

## 2.2. ECUACIONES DE TRANSPORTE

El modelo transitorio para un sistema con flujo multifásico (gas-líquido) fue simulado mediante un enfoque Euleriano-Euleriano, donde, el modelo matemático se basa en tratar cada fase como una interpenetración continua y un conjunto de promedios de las ecuaciones multifase de Navier-stokes, de forma generalizada para la  $k$ -esima fase se tiene [13, 15]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_k \rho_k) = -\nabla \cdot (\alpha_k \rho_k \mathbf{U}_k) \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_k \rho_k \mathbf{U}_k) + \nabla \cdot (\alpha_k \rho_k \mathbf{U}_k \mathbf{U}_k) = -\alpha_k \nabla p + \nabla \cdot (\boldsymbol{\tau}_k) + \dots \quad (2)$$

$$\alpha_k \rho_k \mathbf{g} + \mathbf{M}_{i,k}$$

Donde  $\alpha_k$  es la fracción volumen de la fase  $k$ ,  $\rho_k$  es su densidad,  $\bar{\mathbf{u}}_k$  es el vector de velocidad,  $\bar{\mathbf{g}}$  es la aceleración debida a la gravedad,  $\nabla \cdot (\boldsymbol{\tau}_k)$  es la divergencia del tensor de esfuerzos viscosos,  $\nabla p$  es el gradiente de presión,  $\mathbf{M}_{i,k}$  son otras fuerzas que pudieran estar presentes [13, 14, 15].

El término  $\mathbf{M}_{i,k}$  se refiere a la sumatoria de otras fuerzas en el sistema, dentro de estas fuerzas se tiene: la fuerza de interacción entre las fases, las fuerzas de sustentación, las fuerzas de arrastre, la fuerza por masa virtual [13,16].

$$\mathbf{M}_{i,k} = \sum_{i=1}^n (\mathbf{R}_{ik} + \dot{m}_{ik} \mathbf{U}_k) + \alpha_k \rho_k (\mathbf{F}_k + \mathbf{F}_{\text{lift},k} + \mathbf{F}_{\text{vm},k}) \quad (3)$$

donde  $\mathbf{R}_{ik}$  es el intercambio de fuerzas en la interfase, generalmente expresadas como un equilibrio  $\mathbf{F}_{ik} = -\mathbf{F}_{ki}$ ,  $\dot{m}_{ik} \mathbf{U}_k$  es el intercambio de masa en la interfase,  $\mathbf{F}_k$  son las fuerzas externas,  $\mathbf{F}_{\text{lift},k}$  son las fuerzas de arrastre y  $\mathbf{F}_{\text{vm},k}$  es la masa virtual [13, 16].



la diferencia entre el volumen del reactor cuando se encuentra con aireación ( $H_G$ ) y sin aireación ( $H_L$ ), siendo:

$$\varepsilon_G = \frac{H_G - H_L}{H_G} \quad (7)$$

El hold-up se encuentra relacionado con el tiempo de residencia dentro del sistema ( $\theta = V_R/Q$ , donde  $V_R$  es el volumen del reactor y  $Q$  es el flujo de entrada de la fase dispersa). El caudal de entrada a la columna mediante el difusor real es de  $1 L \min^{-1}$ . La discretización temporal se evaluó en diferentes escalas,  $\Delta t = 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}$ , dichos valores se emplearon para apreciar el cambio en los valores numéricos obtenidos de  $\varepsilon_G$  en función del número de nodos espaciales y temporales. Posteriormente se ajustó la escala para el paso temporal a  $\Delta t = 15^{-2} s, 10^{-2} s, 5^{-2} s$  con un caudal de  $10 L \min^{-1}$ .

## 2.2.4 Simulación fluido Newtoniano y no Newtoniano

Se realizaron simulaciones del reactor con un fluido Newtoniano como la fase continua, empleando propiedades físicas de agua a  $20^\circ C$ , debido a que el medio de cultivo presenta propiedades similares a las del agua [18].

Posterior se realizó una simulación con parámetros reportados para *Aspergillus niger* [18], esto debido a que no se cuenta con parámetros reológicos del fluido cuando se presenta crecimiento de *R. oryzae*. Con la finalidad de simular un comportamiento reológico, que implique el crecimiento de un hongo. Los cambios de viscosidad aparente ( $\eta$ ) se modelan mediante la ley de potencias [19], i.e.:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = k(\dot{\gamma})^{n-1} \quad (8)$$

donde  $k$  es el índice de consistencia del fluido y  $n$  es el índice del flujo.

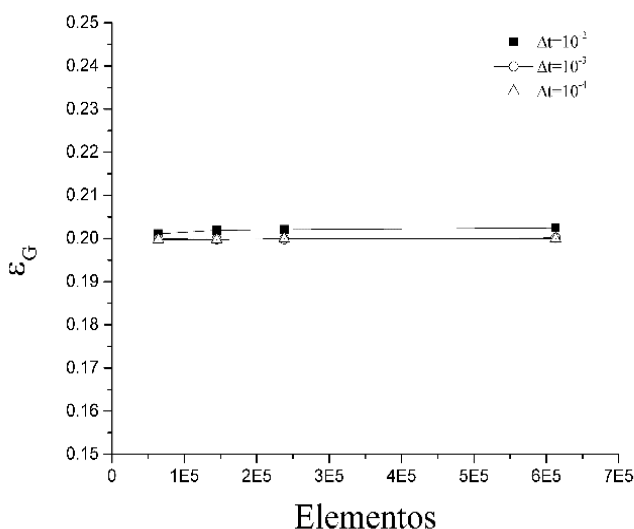
Los parámetros empleados para la simulación del fluido ley de potencia fueron obtenidos de valores reportados a las 24 horas de operación de un reactor de columna de burbujeo [18], siendo:  $k = 0.025 Pa \cdot s^n$ ,  $\mu_{\min} = 0.000844 Pa \cdot s$ ,  $n = 0.19$ ,  $\mu_{\max} = 2.29 Pa \cdot s$ .

## 3. RESULTADOS

### 3.1. Independencia de malla

#### 3.1.1 Independencia de malla parámetros globales

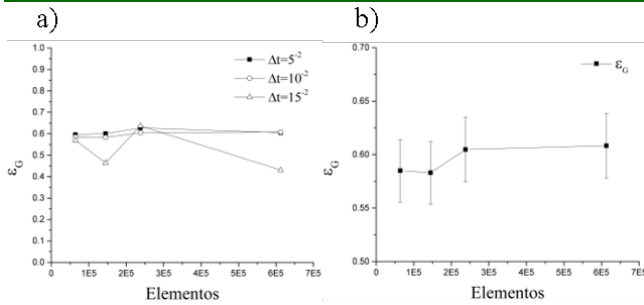
La variable de seguimiento es el hold-up, en la Figura 3 se observa que existe una tendencia entre los valores obtenidos mediante simulación. Sin embargo, estos valores numéricos no fueron obtenidos en tiempos cercanos a tres veces el tiempo de residencia, por lo cual, estos parámetros aún no pueden considerarse independientes, no existe una variación elevada al cambiar de escala que justifique el uso de  $\Delta t$  tan pequeños ( $\Delta t < 10^{-2}$ ).



**FIGURA 3.** Hold-up global en función del número de elementos de la malla y a diferentes pasos de tiempo.

Con la finalidad de reducir el coste computacional (tiempo de simulación), se aumentó el caudal de entrada del gas al reactor, con esto se disminuye el tiempo de residencia. En el caso donde se presenta mayor error relativo absoluto, considerando como valor verdadero el resultado de la simulación con la malla temporal más densa ( $\Delta t = 5^{-2}$ ), en el caso de la malla obtenida con  $\Delta t = 10^{-2}$  resultan virtualmente iguales a los obtenidos con la malla más densa, con errores relativos absolutos de 14.39 % y 2.26 % respectivamente, para la densidad de malla temporal (Figura 4 a)).

En el caso de la discretización espacial para los errores relativos de la fracción gas se obtiene 4.14%, 3.3% y 0.58% para la malla 1, 2 y 3 respectivamente (Figura 4 b). Se observa que se puede considerar independencia a partir de la malla 3.



**FIGURA 4.** Hold-up global a)  $\Delta t = 15^{-2}, 10^{-2}, 5^{-2}$  para las mallas 1, 2, 3 y 4, b)  $\Delta t = 10^{-2}$  para las mallas 1, 2, 3 y 4.

### 3.1.2 Independencia de malla parámetro locales

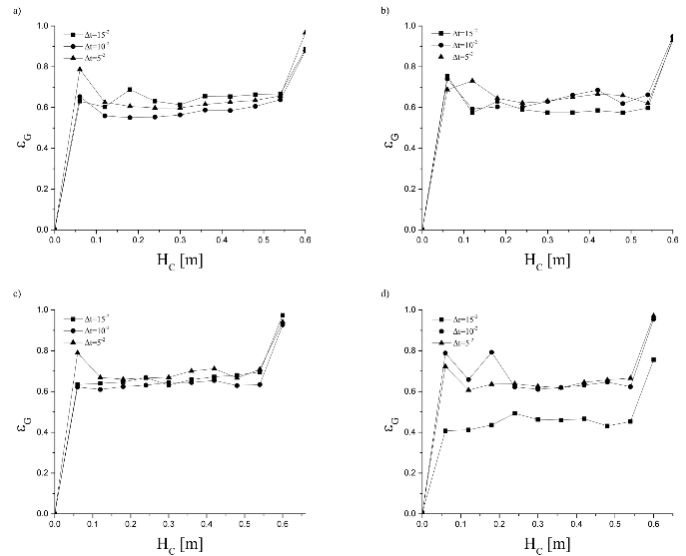
En lo general los resultados numéricos para perfiles axiales de  $\varepsilon_G$  en  $r = 0$  muestra una tendencia semejante, sin embargo, para la discretización temporal  $\Delta t = 15^{-2}$  con la malla más densa se presenta una mayor desviación (Figura 5 d), este efecto se encuentra relacionado con el número de Courant, comportamiento que también es apreciable para el resultado global de  $\varepsilon_G$  (Figura 4 a). El número de Courant se define como:

$$C = \frac{v\Delta t}{\Delta x} \quad (9)$$

donde  $\Delta t$  es el paso temporal y  $\Delta x$  es el paso espacial y  $v$  es la velocidad.

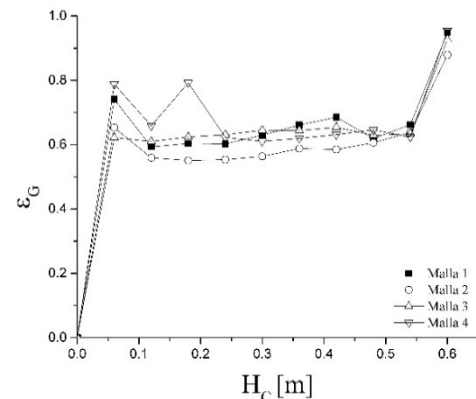
La divergencia de los valores numéricos obtenidos con una malla densa y un  $\Delta t$  amplio se debe a que la velocidad de flujo es muy rápida para que pueda ser calculada por el paso temporal propuesto ( $\Delta t = 15^{-2}$ ) [20]. Los resultados numéricos presentan errores relativos absolutos de 6.21% y de 11.01% para  $\Delta t = 10^{-2}$ ,  $\Delta t = 15^{-2}$ , respectivamente en el caso de la malla 1 (Figura 5 a). Para la malla 2 (Figura 5 b) se presentan errores de 15.46% y 12.30% para  $\Delta t = 15^{-2}$  y  $\Delta t = 10^{-2}$ , respectivamente. En el caso de la malla 3 (Figura 5 c) se tienen errores de 9.82% y 9.67% para  $\Delta t = 15^{-2}$ ,  $\Delta t = 10^{-2}$ , respectivamente.

En los resultados locales de  $\varepsilon_G$  se presenta un mayor porcentaje de error para la parte temporal, sin embargo, para la malla 3, la cual se aprecia como la malla independiente basándose en los valores globales de hold-up, no existe una diferencia importante entre la elección de  $\Delta t = 10^{-2}$  y  $\Delta t = 5^{-2}$ .



**FIGURA 5.** Perfiles de la fracción gas en  $r = 0; z = 0 \dots H_c$  a) malla 1, b) malla 2, c) malla 3, d) malla 4.

Para la parte espacial, con los resultados de la simulación para  $\Delta t = 10^{-2}$  se presentan grandes semejanzas entre los diversos perfiles de  $\varepsilon_G$  en  $r = 0$  (Figura 6.), presentando errores de 42.84%, 18.24% y 5.14% para las mallas 1, 2 y 3, respectivamente, con esto se corrobora que para resultados de la fracción gas locales, la malla 3 presenta valores cercanos a la malla más densa, por lo cual se puede considerar esta malla independiente con  $\Delta t = 10^{-2}$ .

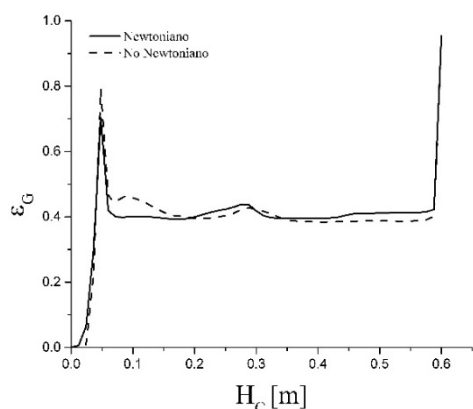


**FIGURA 6.** Perfiles axiales de la fracción gas, comparativa entre discretización espacial.

### 3.2. Resultados simulación CFD

Los resultados numéricos obtenidos para los valores de  $\varepsilon_G$  global y local muestran que no existen cambios significativos

en el sistema, siendo de 0.3762 y 0.3766 para el fluido no Newtoniano y Newtoniano, respectivamente. Comparando los perfiles axiales al centro de la columna de burbujeo para el hold-up cuando se opera solo con el medio de cultivo y posterior al crecimiento del hongo, es notorio que no existen cambios abruptos en la distribución de este parámetro debido a esos cambios en la reología del medio (Figura 7).

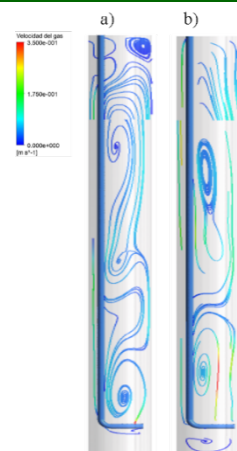


**FIGURA 7.** Perfiles axiales para fluido Newtoniano y no Newtoniano de la fracción gas en  $r = 0$ .

La Figura 8 muestra el efecto del cambio de la reología del medio al iniciar el proceso y después de 24 horas de operación, cuando se tiene presencia del hongo. Se aprecia que se presentan zonas de estancamiento dentro del reactor, con los parámetros considerados a las 24 horas, debido a los cambios en la viscosidad del medio ocasionados el crecimiento del hongo. La zona de estancamiento se presenta desde el centro de la columna hasta la interacción con la interfase.

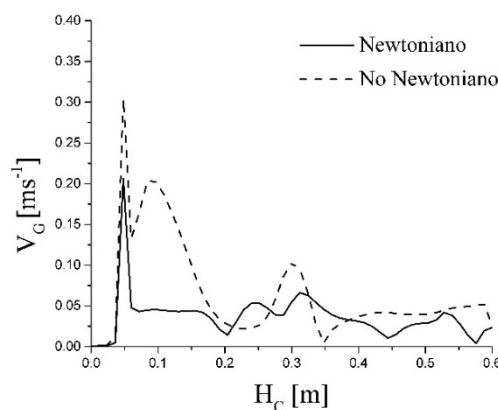
Las líneas de corriente cuando no se tiene crecimiento del hongo dentro del reactor resultan en perfiles con formación de remolinos, presentando pequeñas zonas de recirculación. En ambos casos se aprecia el estancamiento del fluido en el fondo de la columna, confirmando la existencia de una zona de flujo cercano a cero.

Tanto la zona estancada como la formación de remolinos dentro del sistema son factores que aumentan la segregación del medio, repercutiendo proceso de transferencia de oxígeno al microorganismo y afectando así a las cinéticas del crecimiento, consumo y producción, el efecto del estancamiento ha sido reportado en la referencia [22], donde su zona de estancamiento en el reactor resulta ser en la parte superior, teniendo como consecuencia los efectos antes mencionados, ralentización de la formación de biomasa y subproductos.



**FIGURA 8.** Líneas de corriente resultantes obtenidos de simulación para  $v_G$ , a) líneas de corriente fluido Newtoniano (al inicio del proceso), b) líneas de corriente fluido no Newtoniano (al final del proceso).

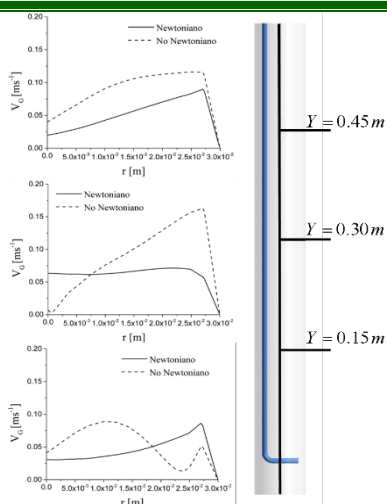
En la Figura 9 se puede apreciar las zonas donde se presenta la formación de remolinos, existe un cambio en la velocidad del gas, esto a su vez podría ocasionar ruptura de la morfología en el crecimiento del hongo, ya que, al ser hongos filamentosos son susceptibles al esfuerzo de corte que pudiera ser inducido en estas zonas [21].



**FIGURA 9.** Perfil axial de  $v_G$  en  $r = 0$  fluido Newtoniano y no Newtoniano.

La velocidad del medio no Newtoniano presenta aceleración en región cercana al difusor, en la región central del reactor y en la región de la interfase. Regiones donde se presenta la formación de remolinos (Figura 8). Este efecto también se presenta en la distribución radial para la velocidad del gas.





**FIGURA 10.** Perfil radial de  $v_g$  en  $H_c = 0.15, 0.3, 0.45 m$  fluido Newtoniano (al inicio del proceso) y no Newtoniano (al final del proceso).

En la Figura 10 se aprecia que al tener crecimiento del hongo se tiene mayores velocidades en la columna, en la región cercana al fondo, se presenta una disminución de la velocidad al comenzar a acercarse a la pared de la columna para ambos fluidos, sin embargo para el fluido no Newtoniano se presenta un flujo más desordenado, para la región media se contrasta el hecho de la formación de estancamiento en las cercanías de la pared del difusor y la pared de la columna para el fluido no Newtoniano. Correspondiente a la zona de segregación (Figura 8), en la región cercana a la interfase, el comportamiento de la velocidad radial para el fluido no Newtoniano presenta mayores velocidades de flujo, lo cual influye en la formación de remolinos en esta zona.

## 4. CONCLUSIONES

Se generó una simulación 3D transitoria para la descripción de la hidrodinámica de un sistema multifásico en un reactor de columna de burbujeo, sin realizar simplificaciones en la geometría del reactor, se evaluaron los cambios de los patrones de flujo, el hold-up local y global, así como el cambio en los perfiles de velocidad presentes en la columna. Se realizó un análisis de independencia de malla sistemático, analizando la discretización espacial y temporal.

La independencia de malla observando resultados globales presenta un menor grado de error, sin embargo, fue posible corroborar que esta independencia de malla continúa siendo válida, evaluando parámetros locales, con errores relativos un poco más elevados, pero que concuerda con la

malla definida como independiente con el seguimiento del hold-up global.

Fue posible determinar que existe una zona de estancamiento importante en los fondos del reactor, debido principalmente a su configuración geométrica, así mismo en la zona colíndate de la pared del reactor y el difusor. En función de los cambios en la reología del medio se observaron cambios importantes en los patrones de flujo, con zonas de estancamiento dentro del reactor al analizarse como un medio no Newtoniano, principalmente generados en la parte media del reactor y en la zona cercana a la interfase gas-líquido, efecto no deseado, debido a la ralentización de los procesos de transferencia de masa del microorganismo.

El cambio en las propiedades reológicas impacta en mayor medida en la velocidad del gas, con cambios en su distribución, debido a la naturaleza pseudoplástica del fluido al existir crecimiento del hongo, mientras que la fracción gas presenta poca susceptibilidad a este efecto. La simulación numérica obtenida puede ayudar a ligar el efecto de la hidrodinámica del reactor con el rendimiento del microorganismo, sin embargo, se debe de corroborar los resultados de la simulación mediante el desarrollo experimental.

## REFERENCIAS

- [1]. Choudhury H, Coleman J, De Rosa C T, Stara, J F, Pentachlorophenol: health and environmental effects profile. *Toxicology and industrial health*, 2(4), 483-571 (1986).
- [2]. Roze E, Meijer L, Bakker A, Van Braeckel KN, Sauer PJ, & Bos AF, *Prenatal exposure to organohalogenes, including brominated flame retardants, influences motor, cognitive, and behavioral performance at school age*. *Environmental health perspectives*. 117.12 (2009): 1953-1958.
- [3]. Morales IC and Pazos CB, *Pentaclorofenol: toxicología y riesgos para el ambiente.* Madera y Bosques 4.2 (1998): 21-37.
- [4]. Bosso Land Cristinzio G, *A comprehensive overview of bacteria and fungi used for pentachlorophenol biodegradation*. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. 13(4), 387-427 (2014).
- [5]. Field JA, and Reyes Sierra-Alvarez. *Microbial degradation of chlorinated phenols*. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 7.3 (2008): 211-241.
- [6]. Juwarkar AA, Sanjeev KS, Ackmez Mudhoo. A comprehensive overview of elements in bioremediation. *Reviews in Environmental Science and bio/technology* 9.3 (2010): 215-288.





- [7]. Tomasini C, Villareal-Arellanos AHR, Barrios-González J, *Resistencia de una cepa de Rhizopus sp. al crecer en medios conteniendo pentaclorofenol*. Av Ing Quím 6 (1996): 36-40.
- [8]. León-Santiestebán H, Meraz M, Wrobel K, Tomasini A, *Pentachlorophenol sorption in nylon fiber and removal by immobilized Rhizopus oryzae ENHE*. Journal of hazardous materials 190.1-3 (2011): 707-712.
- [9]. León-Santiesteban H, Bernal R, Fernández FJ, Tomasini A, *Tyrosinase and peroxidase production by Rhizopus oryzae strain ENHE obtained from pentachlorophenol-contaminated soil*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology 83.10 (2008): 1394-1400.
- [10]. Du J, Cao N, Gong C S, Tsao G T, *Production of L-lactic acid by Rhizopus oryzae in a bubble column fermenter*. Biotechnology for Fuels and Chemicals. Humana Press, Totowa, NJ, 1998. 323-329.
- [11]. Zhang ZY, Bo J, Kelly J M, Effects of cultivation parameters on the morphology of Rhizopus arrhizus and the lactic acid production in a bubble column reactor. Engineering in Life Sciences 7.5 (2007): 490-496.
- [12]. Buwa V V, Ranade V V, *Characterization of dynamics of gas-liquid flows in rectangular bubble columns*. AIChE Journal 50, 2394-2407 (2004).
- [13]. Ishii, Mamoru. *Thermo-fluid dynamic theory of two-phase flow*. NASA Sti/recon Technical Report A 75 (1975): 29657.
- [14]. Besagni, G, Inzoli, F, Ziegenhein, T, Two-phase bubble columns: A comprehensive review. ChemEngineering 2.2 (2018): 13.
- [15]. Ekambara K and Dhotre M T, *CFD simulation of bubble column*. Nuclear engineering and design 240.5 (2010): 963-969.
- [16]. Tabib M V, Roy S A, Joshi J B, *CFD simulation of bubble column—an analysis of interphase forces and turbulence models*. Chemical Engineering Journal 139.3 (2008): 589-614.
- [17]. Versteeg H K, and Malalasekera W, *An introduction to computational fluid dynamics: the finite volume method*. Pearson education.
- [18]. Bliatsiou C, Schrunner K, Waldherr P, Tesche S, Böhm L, Kraume M, Krull R, *Rheological characteristics of filamentous cultivation broths and suitable model fluids*. 163 (2020): 107746.
- [19]. Xipeng Z, Le W, Xiaoxuan J, Wenchuan X, Shunsheng Y, *Numerical Simulation of Gas-Liquid Flow in a Bubble Column by Intermittent Aeration in Newtonian Liquid/Non-Newtonian Liquid*. International Journal of Chemical Engineering 2018 (2018).
- [20]. Chang S, and Wang X, *Courant number insensitive CE/SE Euler scheme*. 38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit. 2002.
- [21]. Lu H, Li C, Tang W, Wang Z, Xia J, Zhang S, Noorman H, *Dependence of fungal characteristics on seed morphology and shear stress in bioreactors*. Bioprocess and biosystems engineering 38.5 (2015): 917-928.
- [22]. Siebler, F., Lapin, A., & Takors, R, *Synergistically applying 1-D modeling and CFD for designing industrial scale bubble column syngas bioreactors*. Engineering in life sciences, 20(7), (2020): 239-251.
- [23]. Cappello, V., Plais, C., Vial, C., & Augier, F, *Scale-up of aerated bioreactors: CFD validation and application to the enzyme production by Trichoderma reesei*. Che. Eng. Sci (2021): 229, 116033.





## Desarrollo de una tarjeta para evaluar el estado de carga en una batería

OMAR JIMÉNEZ-RAMÍREZ<sup>1</sup>, JUAN A. ROSALES-JUÁREZ<sup>1</sup>, MARIO A. MEDINA-HERNÁNDEZ<sup>1</sup>, JOSUÉ JIMÉNEZ-RAMÍREZ<sup>1</sup>, RUBÉN VÁZQUEZ-MEDINA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica Unidad Culhuacán, Coyoacán CDMX, 04430, México

<sup>2</sup>Instituto Politécnico Nacional, Centro de investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Querétaro, 76904, México

Autor de Correspondencia: Rubén Vázquez-Medina (e-mail: ruvazquez@ipn.mx).

Este trabajo fue financiado por el Instituto Politécnico Nacional bajo los proyectos SIP-IPN 20210023 (Rubén Vázquez-Medina) y SIP-IPN 20210208 (Omar Jiménez-Ramírez).

**RESUMEN** La carga rápida de baterías es un problema que puede atenderse considerando varias escalas. Por ello, para ofrecer alguna solución se requiere conocer las diversas variables de la batería; por ejemplo, corriente, voltaje y temperatura. El conocimiento de estas variables puede ayudar a describir y, en su caso, mejorar el rendimiento de los protocolos de carga que se apliquen a las baterías. Existen diferentes protocolos de carga de batería; en particular, para este trabajo estamos interesados en los protocolos de carga rápida, sobre todo en aquellos que logren su cometido con la menor afectación a la salud y vida útil de la batería. Adicionalmente, es importante destacar que a partir del conocimiento de las variables de una batería se pueden proponer y aplicar diferentes modelos matemáticos que ayuden a describir el comportamiento del estado de carga y del estado de salud de una batería. En este trabajo se presenta el desarrollo de una tarjeta electrónica y su software para medir variables en carga, corriente, voltaje y temperatura de una batería de ion-Litio. La tarjeta electrónica se basa en el microcontrolador STM32F103, y con ella es posible generar las gráficas de corriente y voltaje promedio e instantáneos, carga y temperatura. Se muestra como a partir de estas variables se puede estimar el estado de carga, el estado de salud y envejecimiento de la batería.

**PALABRAS CLAVE:** Protocolos de carga de baterías, Estado de carga de baterías, Carga rápida de baterías, Parámetros de carga, Tarjeta de adquisición de datos.

En la actualidad, las baterías de iones de Litio se han convertido en una de las principales opciones para su uso en dispositivos portátiles, vehículos eléctricos, conexiones de red, entre otras aplicaciones. Esto se debe a que ofrecen las mayores densidades de energía en volumen (hasta  $400\text{kWh/m}^3$ ) y en masa (hasta  $0,25\text{kWh/kg}$ ). También, las baterías de iones de Litio ofrecen una mayor vida útil que otras alternativas, definida a partir del número de ciclos de carga/descarga [1].

Por otro lado, existen diversos problemas en las baterías de iones de Litio. Por ejemplo, existen fenómenos físicos que pueden limitar su velocidad de carga. También los mecanismos de degradación que afectan su estado de salud y que se relacionan comúnmente con los procesos de carga rápida. En general, se han propuesto diferentes estrategias para compensar o reducir estas deficiencias. En todas ellas se requiere estimar o medir aquellos parámetros que influyen en el desgaste o en el estado de salud de la batería. En ese sentido, en 2003 Schweighofer *et al.* [2] desarrollaron un sistema de pruebas automatizado para medir y evaluar el rendimiento de baterías de NiMH bajo diferentes condiciones de trabajo. Ellos también parametrizaron un modelo matemático para una batería de NiMH de una sola celda. A partir del modelo desarrollado y los experimentos realizados mostraron que su sistema de pruebas automatizado es capaz de medir los parámetros de la batería y permite determinar su rendimiento. También, en el año 2003 Abu-Sharkh *et al.* [3] desarrollaron un procedimiento para obtener los parámetros del modelo matemático de batería a partir de un circuito equivalente dinámico no lineal. Este procedimiento permitió precisar los parámetros del modelo matemático propuesto a través de la medición de voltaje, corriente y temperatura durante el uso de una batería comercial de 100 Ah. Posteriormente, en 2014 Waldmann *et al.* [4] realizaron el análisis de celdas tipo 18650

### 1. INTRODUCCIÓN





de ion Litio envejecidas. El análisis lo realizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis de rayos X de dispersión de energía (EDX), plasma acoplado inductivamente (ICP), mediciones de espesor de electrodo y difracción de rayos X (XRD); a partir de este análisis encontraron que el mecanismo de envejecimiento dominante para  $T < 25^\circ\text{C}$  es un revestimiento de Litio, mientras que para  $T > 25^\circ\text{C}$  los cátodos muestran degeneración y los ánodos se cubrirán por la capa que se denomina interfaz de electrolito sólido (SEI). En ambos casos, estos fenómenos reducen el tiempo de vida útil de la batería. Luego, en 2015 también Waldmann *et al.* [5] observaron que la deposición de Litio en el ánodo se genera a temperaturas de  $25^\circ\text{C}$ ; posteriormente, a partir de esa observación propusieron un método para reconstruir ánodo y cátodo en celdas tipo 18650 teniendo en cuenta un electrodo de referencia de Litio. Las mediciones obtenidas revelaron una dependencia cuantitativa del potencial del ánodo vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  de la tasa  $C$  de carga y el voltaje de la celda. Esto permitió derivar estrategias de carga que involucran estrictamente potenciales de ánodo, los cuales evitan la deposición de Litio y el desvanecimiento de la capacidad de la celda.

En el año 2015 Gallagher *et al.* [6] mostraron que el transporte de iones limita la utilización del electrodo positivo a tasas  $C$  críticas durante la descarga de la batería; mientras que una combinación de transporte de iones y polarización conduce a un recubrimiento de Litio en el electrodo de grafito durante la carga de la batería. Tomando en cuenta lo anterior, Gallagher *et al.* propusieron una estrategia que evita reacciones secundarias perjudiciales para las celdas de la batería. Más tarde, en el año 2017 Ahmed *et al.* [7] realizaron una recopilación sobre las tecnologías de baterías de Litio; en esta recopilación incluyeron una discusión sobre aquellos factores que limitan la carga rápida en baterías de Litio. También mencionan los diferentes métodos y modelos que se han desarrollado en relación con la prevención de los revestimientos de Litio que ocurren en las baterías. Se menciona el uso de nuevos materiales de electrodos positivos que son menos propensos a fallas inducidas por tensión y la medición de las distribuciones de temperatura durante la carga rápida para habilitar/validar diferentes modelos, así como, el desarrollo de pequeños paquetes para la gestión térmica para adaptarse al funcionamiento a voltajes altos.

En 2018 se realizaron diferentes trabajos que involucraron a las baterías de iones de Litio y los diferentes factores que afectan su desempeño y la reducción en su ciclo de vida. Mao *et al.* [8], mediante el uso de celdas simétricas, proporcionaron una manera para identificar el electrodo limitante en las baterías de ion-Litio, especialmente en carga rápida. Esto fue realizado con el uso de un electrodo de Litio realizando ciclos de cátodo/cátodo a través de ventanas de voltaje comparable a

las condiciones de celdas completas. Trentadue *et al.* [9] estudiaron la carga rápida de baterías de iones de Litio de hasta 50kW a  $25^\circ\text{C}$  y temperaturas extremas de  $-25^\circ\text{C}$ ,  $-15^\circ\text{C}$  y  $40^\circ\text{C}$ . La evaluación de estas baterías a diferentes temperaturas mostró que su eficiencia a temperaturas extremas era menor, siendo la más baja de 39% a  $-25^\circ\text{C}$ . Esto muestra que la temperatura influye en el desempeño de la batería y a posteriori puede ser factor en su ciclo de vida. También, Jow *et al.* [10] realizó una revisión del proceso de transferencia de carga  $\text{Li}^+$  en baterías de iones de Litio cuando la desolvatación es dominante y cuando la difusión de  $\text{Li}^+$  en SEI es dominante. De la misma manera, Tanim *et al.* [11] investigaron el efecto de la carga rápida con corriente continua en baterías de 50 kW (aproximadamente 2C), en un paquete de baterías de un vehículo eléctrico de tamaño regular en comparación con un paquete de baterías cargado exclusivamente a 3.3 kW. A partir de un análisis de capacidad incremental, se compararon los paquetes de baterías para identificar los factores que afectan al envejecimiento de las baterías. También determinaron que la carga rápida retardada, que se completa poco antes de la descarga, tuvo menos impacto en la degradación de la batería que la carga convencional de corriente alterna.

Recientemente, en 2020 Liang *et al.* [12] desarrollaron un modelo acoplado electroquímico-térmico multicapa que incorpora celdas conectadas en paralelo dentro de cada batería. Utilizaron un módulo conectado en serie utilizando patrones de carga rápida en dos etapas con diferentes tasas de corriente de carga ( $C$ -rates). Estudiaron las características electroquímicas, la diferencia de temperatura y el estado de equilibrio de cada batería. Los resultados obtenidos por Liang *et al.* mostraron que el cambio de la tasa  $C$  provoca un cambio repentino en la magnitud y distribución espacial de la densidad de corriente local, y en la magnitud del gradiente de concentración de  $\text{Li}^+$  en fase sólida y de la concentración de  $\text{Li}^+$  en el electrolito. Liang *et al.* concluyeron que la estrategia de carga de una batería debe optimizarse teniendo en cuenta el rendimiento electroquímico, la intensidad de refrigeración, la temperatura del refrigerante, la temperatura inicial de la batería y el estado de equilibrio. También en este mismo año, He *et al.* [13] propusieron un modelo de red para optimizar la programación y gestión de la carga rápida en un sistema de baterías de autobuses eléctricos, con la pretensión de minimizar los costos totales de carga.

Así, este trabajo está organizado de la siguiente manera. La Sección 2 presenta los trabajos relacionados. En la sección 3 se presenta el desarrollo de hardware y software para la tarjeta electrónica desarrollada que permite medir la carga, la corriente, el voltaje y la temperatura para una batería de iones de Litio. En la Sección 4 se muestran los modelos matemáticos utilizados. Los resultados obtenidos con la tarjeta electrónica







se muestran en la Sección 5. Por último, en la Sección 6 se presentan las conclusiones.

## 2. TRABAJOS RELACIONADOS

Se han desarrollado una gran variedad de modelos de baterías con distintos grados de complejidad y diferente filosofía. Estos modelos permiten ayudar en el diseño de nuevas baterías o en la determinación del rendimiento de las actuales. Los modelos electroquímicos de las referencias [14]-[17] se han utilizado principalmente para optimizar los aspectos de diseño físico de las baterías, ya que caracterizan los mecanismos fundamentales de generación de energía y relacionan los parámetros de diseño de la batería con información macroscópica (voltaje y corriente) y microscópica (distribución de la concentración iónica o electrónica). Sin embargo, estos modelos son complejos y requieren mucho tiempo porque implican un sistema de ecuaciones diferenciales parciales espaciales acopladas y variables en el tiempo, como el propuesto en 2002 por Dees *et al.* [16], cuya solución requiere días de simulación, incluye complejos algoritmos numéricos y demanda de información específica de la batería que es difícil de obtener.

Los modelos matemáticos reportados en las referencias [18]-[33], carecen de un significado práctico, pero pueden resultar útiles para los diseñadores de sistemas, ya que adoptan ecuaciones empíricas, o bien involucran métodos matemáticos con enfoques estocásticos. Por ejemplo, el modelo propuesto por Newman *et al.* [17] permite predecir comportamiento, tiempo de funcionamiento, eficiencia o capacidad de la batería. Sin embargo, los modelos matemáticos no necesariamente pueden ofrecer información que sea importante para la simulación y optimización de circuitos. Además, la mayoría de los modelos matemáticos sólo funcionan para aplicaciones específicas y proporcionan resultados imprecisos, con errores que van desde el 5% y hasta el 20%. Por ejemplo, para la ley de Peukert, que predice el tiempo de funcionamiento, como lo reportaron Rakhmatov *et al.* [21], el error máximo puede ser superior al 100% para cargas variables en el tiempo.

Los modelos eléctricos reportados en las referencias [24-36], cuya precisión se sitúa entre los modelos electroquímicos y los matemáticos (entre el 1% y 5% de error), utilizan una combinación de fuentes de voltaje, resistores y condensadores para el diseño y la simulación con otros circuitos y sistemas eléctricos. Estos modelos son más intuitivos, útiles y fáciles de manejar, especialmente cuando pueden utilizarse en simuladores de circuitos y junto a circuitos de aplicación. Ha habido muchos modelos eléctricos de baterías, desde las de plomo-ácido hasta las de polímero de iones de Litio. La mayoría de estos modelos eléctricos se clasifican en tres

categorías básicas: Thévenin- [24-30], impedancia- [31], [32], y modelos basados en el tiempo de ejecución [33]-[35].

### 2.1. Modelo eléctrico basado en Thévenin

En su forma más básica, un modelo basado en Thévenin utiliza un resistor en serie ( $R_s$ ) y una red paralela  $RC$ . Este tipo de modelos se utilizan para predecir la respuesta de la batería a los eventos de carga transitoria en un estado de carga (SOC) concreto, asumiendo que la tensión en circuito abierto [ $V_{oc}(SOC)$ ] es constante. Desgraciadamente, esta suposición impide capturar las variaciones de tensión de la batería en estado estacionario, es decir, la respuesta en corriente continua, así como la información sobre el tiempo de funcionamiento.

Los modelos reportados en [24-30] mejoran al añadir componentes adicionales para predecir el tiempo de funcionamiento y la respuesta en corriente continua, pero siguen teniendo varias desventajas. Por ejemplo, en 1992 Salameh *et al.* [24] utilizaron un condensador variable en lugar de  $V_{oc}(SOC)$  para representar el voltaje de circuito abierto no lineal y el SOC, lo que complica el parámetro del condensador, ya que necesita la integral sobre el voltaje para obtener el SOC, y da aproximadamente un 5% de error de tiempo de ejecución y 0 a 4V de error para corrientes de carga y descarga constantes. En 1996 Valvo *et al.* [25] modelaron la relación no lineal entre la tensión en circuito abierto y el SOC, pero ignoraron el comportamiento transitorio. Respecto a los modelos reportados en [26], [27] y [29] se puede decir que son modelos que necesitan ecuaciones matemáticas adicionales para obtener el SOC y para estimar el tiempo de ejecución. En 2003 Schweighofer *et al.* [28] adoptaron dos redes paralelas  $RC$  constantes, pero es un modelo que solamente funciona en una condición particular de SOC y temperatura. En 1996 Glass *et al.* [30] emplearon una complicada red eléctrica extraída del proceso físico para modelar el voltaje en circuito abierto ( $V_{oc}$ ), lo que complica todo el modelo. Como puede notarse, ninguno de los modelos presentados, que se basan en Thévenin, puede predecir el tiempo de funcionamiento de la batería de forma sencilla y precisa en los simuladores de circuitos.

### 2.2. Modelo eléctrico basado en la impedancia

Los modelos basados en impedancia emplean comúnmente el método de la espectroscopia de impedancia electroquímica, el cual se usa para obtener en el dominio de la frecuencia un modelo de impedancia equivalente a la corriente alterna y, luego, utilizan una complicada red equivalente ( $Z_{ac}$ ) para ajustar los espectros de impedancia. El proceso de ajuste es difícil, complejo y no intuitivo. Además, los modelos basados en la impedancia sólo funcionan para un ajuste fijo de SOC y temperatura [25], por lo que no pueden predecir la respuesta





en corriente continua ni el tiempo de funcionamiento de la batería.

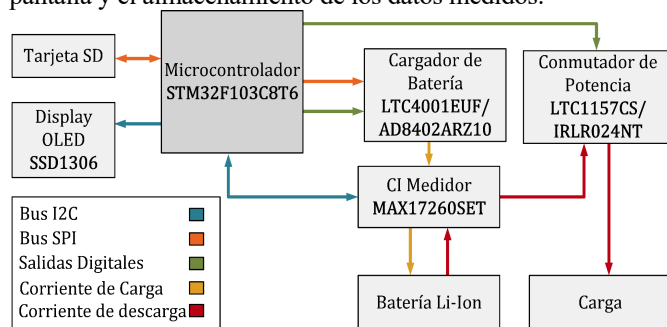
## 2.3. Modelo eléctrico basado en el tiempo de funcionamiento

Los modelos basados en el tiempo de ejecución utilizan una compleja red de circuitos para simular el tiempo de ejecución de la batería y la respuesta del voltaje de corriente continua para una corriente de descarga constante en simuladores compatibles con SPICE. El modelo propuesto en 1993 por Hageman [33] y el propuesto en 1997 por Gold [35] ofrecen resultados en tiempo continuo obtenidos en una plataforma SPICE. Por otra parte, el modelo propuesto por Benini *et al.* [34] es una implementación de tiempo discreto que utiliza código VHDL. Estos tres casos no pueden predecir con precisión ni el tiempo de ejecución ni la respuesta de la tensión para corrientes de carga variables.

## 3. DISEÑO DE LA TARJETA ELECTRÓNICA

El dispositivo que se propone en este trabajo se desarrolló con la pretensión de medir diferentes variables en una batería. Es un dispositivo dedicado a la carga, descarga y monitoreo de baterías de iones de Litio. Este dispositivo permite un control total de la corriente de carga, corriente de terminación de carga. Además, permite definir el número de ciclos de carga-descarga, y durante la ejecución de cada ciclo mide la corriente que entra o sale de la batería, su voltaje actual y su temperatura.

La Fig. 1 muestra el diagrama funcional de la tarjeta electrónica, la cual se basa en un microcontrolador STM32F103 que selecciona los estados de prueba de la batería, los ciclos de carga-descarga, la información en pantalla y el almacenamiento de los datos medidos.



**FIGURA 1.** Diagrama funcional de la tarjeta electrónica. Se indican los principales componentes y las diferentes variables que se pueden medir en una batería portátil.

### 3.1. Sistema de carga TP4056

Para realizar las tareas de carga, se emplea el circuito integrado TP4056 que es un cargador lineal de CC-CV que puede suministrar una corriente máxima de 1 A y un voltaje

flotante de 4.2 V. Este dispositivo puede activarse o desactivarse por el microcontrolador STM32F103C8T6, de manera que no afecte las mediciones durante la descarga. Adicionalmente, este dispositivo ofrece la opción de ajustar la corriente de carga constante, y la corriente de terminación de carga se puede configurar automáticamente para ser una fracción de la corriente de carga constante (por ejemplo, una décima parte). Para hacer que estas dos características sean programables por el usuario se utiliza un potenciómetro digital AD8402, el cual se comunica para tal propósito con el microcontrolador por medio de comunicación SPI.

### 3.2. Bloque de descarga

Este bloque realiza la descarga de la batería a través de un resistor de potencia. Cuando comienza el ciclo de descarga, el resistor de descarga se conecta a la batería por medio del MOSFET de canal N modelo IRLR024NTR, el cual puede drenar una corriente continua de hasta 17 A con un voltaje de compuerta de 16V. Para lograr su activación, se añade un controlador de compuerta LTC1157 que acepta niveles lógicos de 3.3V. La cantidad de corriente que fluye por el resistor se regula por medio del microcontrolador. Para ello, se aplica al controlador de compuerta LTC1157 una señal modulada por ancho de pulso (PWM), la cual varía su ciclo de trabajo para mantener una corriente efectiva de descarga constante.

### 3.3. Circuito integrado medidor de parámetros de carga

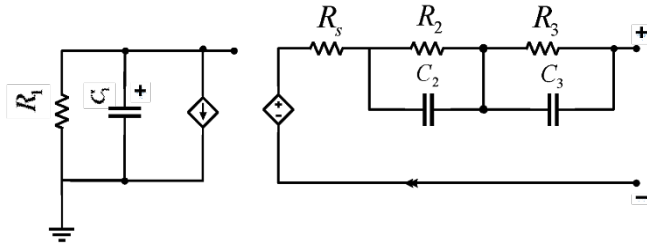
En este caso se hace uso del circuito MAX17260, el cual es del tipo *fuel gauge*. Esto quiere decir que es un circuito que estará dedicado a la medición y caracterización de baterías. Además, permite incluir mediciones comunes de voltaje, corriente, temperatura y un contador de Coulomb. Este circuito contiene un algoritmo llamado *ModelGauge m5* que caracteriza la batería conectada mientras ésta se encuentra en operación. Además, estima el envejecimiento de la batería, las condiciones de temperatura, voltaje a circuito abierto, estado de carga, entre otros. Aunque este circuito se comunica por medio del protocolo I2C, para el usuario, estas peticiones de datos se hacen dentro del dispositivo y todos los datos se registran en una tarjeta SD y se muestran en la pantalla del dispositivo.

## 4. MODELO MATEMÁTICO DE LA BATERÍA

La Fig. 2 presenta el modelo eléctrico de batería propuesto por Chen *et al.* [36]. Este modelo puede considerarse preciso, intuitivo y completo. A la izquierda, se modela la capacidad, el SOC y el tiempo de funcionamiento de la batería a través de un condensador  $C_1$  y una fuente de corriente controlada. A la derecha, la red RC, similar a los modelos basados en Thévenin, simula la respuesta transitoria. Para unir el SOC a la tensión



en circuito abierto, se utiliza una fuente de tensión controlada por el voltaje. El modelo propuesto es una mezcla de modelos eléctricos cuya combinación única de componentes y dependencias facilita el procedimiento de extracción de parámetros, y predice simultáneamente el tiempo de funcionamiento, el estado estacionario y la respuesta transitoria con precisión, capturando todas las características eléctricas dinámicas de las baterías: capacidad utilizable ( $C_1$ ), tensión en circuito abierto ( $V_{OC}$ ) y respuesta transitoria (red  $RC$ ).



**FIGURA 2.** Modelo eléctrico de batería propuesto por Chen et al [36].

**TABLA 1.** Ecuaciones de elemento del modelo eléctrico

Dinámica	Voltaje en resistor	Corriente en capacitores
Auto cargado o auto descargado en función de SOC	$V_{R1} = I_1 R_1$	$I_2 = C_1 \frac{dV_{C1}}{dt}$
Dinámica rápida	$V_{R2} = I_3 R_2$	$I_4 = C_2 \frac{dV_{C2}}{dt}$
Dinámica lenta	$V_{R3} = I_5 R_3$	$I_6 = C_3 \frac{dV_{C3}}{dt}$
Dinámica s	$V_{RS} = I_{cell} R_S$	

Así, las ecuaciones de equilibrio del circuito eléctrico propuesto para el modelo de la Figura 2 resultan ser las siguientes

$$I_{cell} = I_1 + I_2, \quad (1)$$

$$I_3 = I_{cell} - I_4, \quad (2)$$

$$I_5 = I_{cell} - I_6, \quad (3)$$

$$V_{cell} = V_{SOC} + V_{RS} + V_{C2} + V_{C3}. \quad (4)$$

Sustituyendo las ecuaciones de elementos en las ecuaciones de equilibrio de voltaje y corriente se obtiene la función de transferencia (5).

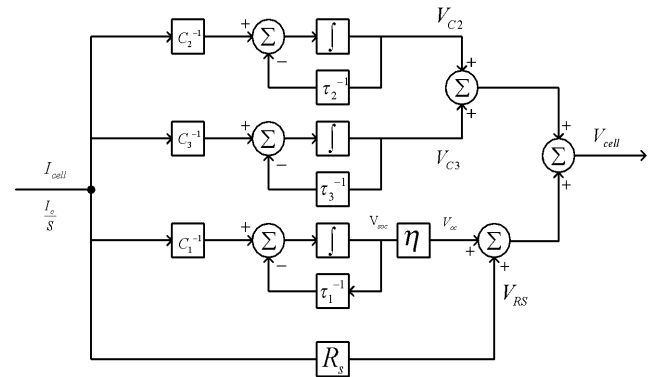
$$\frac{V_{cell}(s)}{I_{cell}(s)} = \frac{(C_1)^{-1}}{s+(R_1C_1)^{-1}} + \frac{(C_2)^{-1}}{s+(R_2C_2)^{-1}} + \frac{(C_3)^{-1}}{s+(R_3C_3)^{-1}} + R_S. \quad (5)$$

La función de transferencia está definida para un sistema lineal invariante en el tiempo. Sin embargo, observando el

circuito eléctrico y relacionándolo con el diagrama a bloques de la dinámica del estado de carga  $V_{SOC}$ , se observa que guarda una relación con el voltaje a circuito abierto  $V_{OC}$ . Ahora, se introduce la no linealidad en la dinámica del estado de carga de la batería, representada como  $\eta$  entonces la función de transferencia se reescribe como (6)

$$\frac{V_{cell}(s)}{I_{cell}(s)} = \frac{\eta(C_1)^{-1}}{s+(R_1C_1)^{-1}} + \frac{(C_2)^{-1}}{s+(R_2C_2)^{-1}} + \frac{(C_3)^{-1}}{s+(R_3C_3)^{-1}} + R_S. \quad (6)$$

Una representación en diagrama a bloques que muestra las diferentes dinámicas del circuito eléctrico de la Fig. 2, se muestra en la Fig. 3.



**FIGURA 3.** Diagrama a bloques del modelo de una batería resultante de la ecuación (6).

Si a la entrada a la batería hay una corriente  $I_{cell} = I_0$ , el voltaje en la batería está caracterizado por la ecuación (7).

$$V_{cell}(t) = \eta I_0 R_1 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}\right) + I_0 R_2 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right) + I_0 R_3 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_3}}\right) + I_0 R_S \quad (7)$$

donde  $\tau_1=R_1C_1$ ,  $\tau_2=R_2C_2$  y  $\tau_3=R_3C_3$  se relacionan con Representa la dinámica del estado de carga, dinámica rápida y dinámica lenta respectivamente.

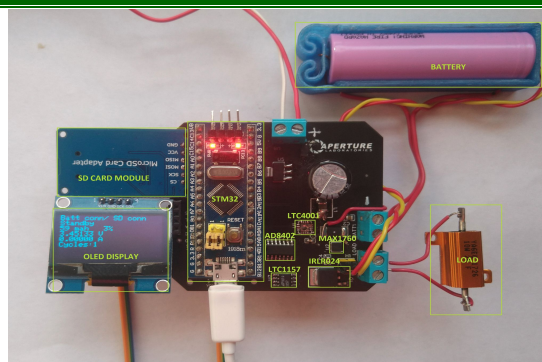
## 5. RESULTADOS

Para mostrar el funcionamiento de la tarjeta desarrollada se propone una conexión básica del sistema de carga y descarga de la batería como se muestra en la Fig. 4. La tarjeta se alimenta con un voltaje de 5.0 V de corriente directa y cuenta con una pantalla OLED SS1306 que muestra un mensaje indicando que se ha conectado una batería y existe una carga resistiva para realizar el proceso de carga/descarga. Para facilitar el manejo de las mediciones en un ciclo de carga/descarga, se desarrolló una interfaz de usuario en Python



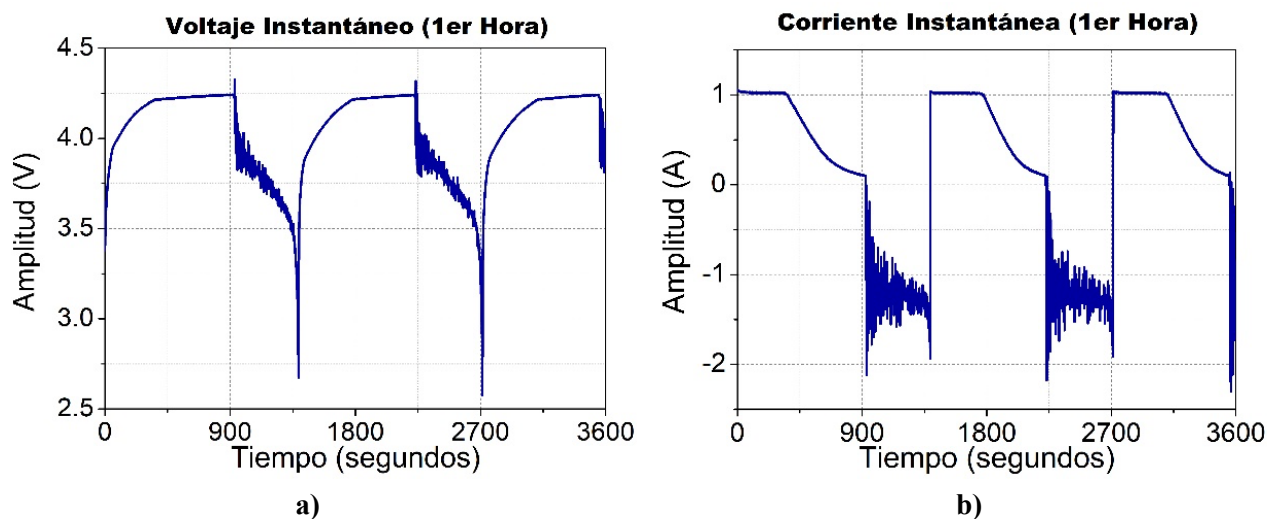
que permite configurar el sistema en modo independiente o en interacción con una computadora.

Los resultados experimentales fueron obtenidos haciendo las mediciones en una batería Samsung 18650, configurando el potenciómetro digital AD8402 para una corriente constante de carga (CC) de 1.0 A. Esta corriente permanecerá con este valor hasta que la batería alcance un voltaje constante de 4.249 V; luego la corriente comenzará a disminuir hasta alcanzar la corriente de terminación de carga de 0.1 A. En ese momento, el modo de carga cambia a voltaje constante (CV). Una vez cargada la batería se pasa a la etapa de descarga donde se conecta una carga resistiva de  $2.0 \Omega$ . En la descarga, la corriente se conmuta por el MOSFET, de manera que a la salida la corriente efectiva sea de 1.0 A. Esto sigue hasta que la batería llega a su límite de descarga, es decir, 3.0 V (voltaje de corte).

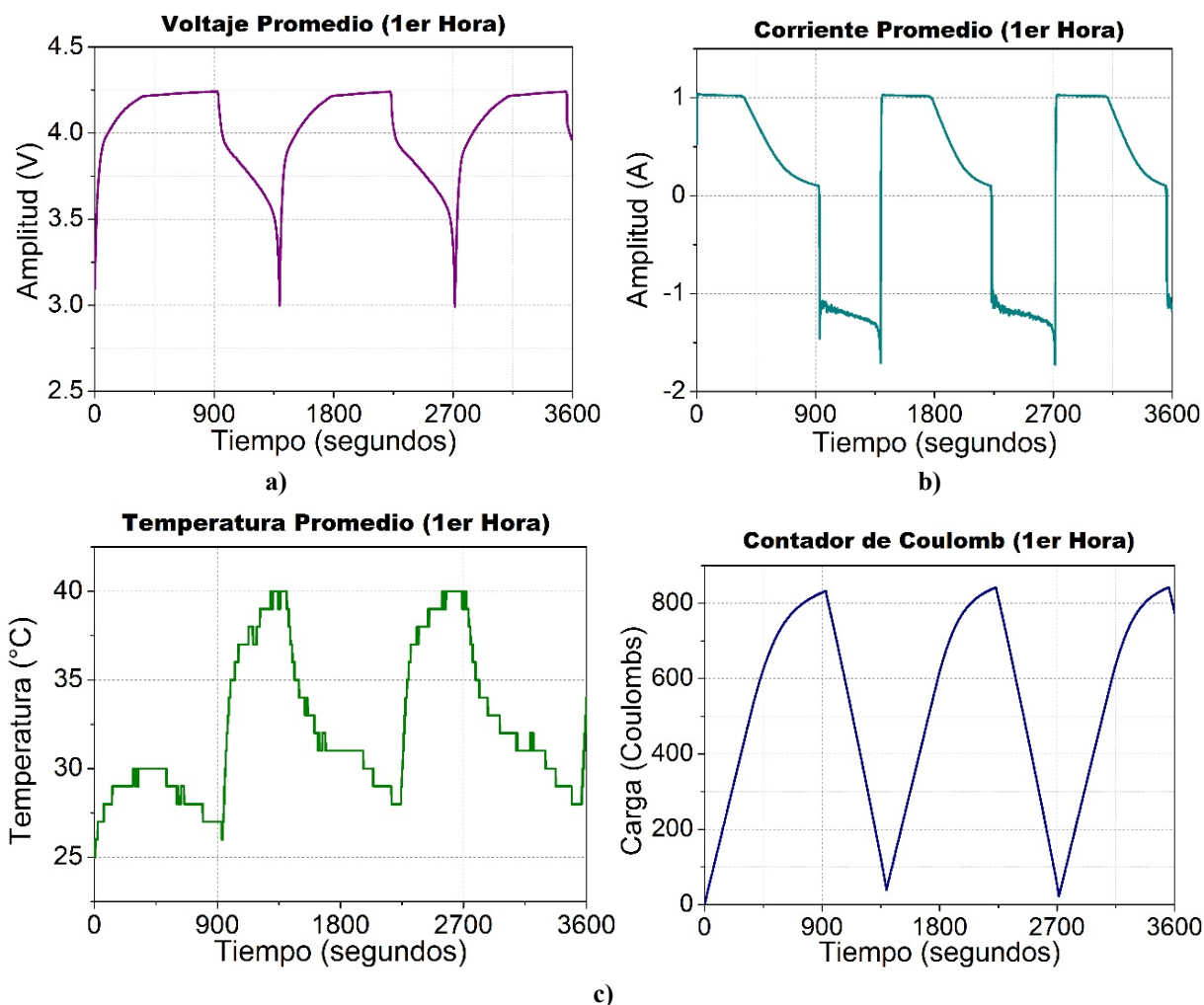


**FIGURA 4.** Configuración del dispositivo para el experimento. Incluir figuras con etiquetas

Los valores medidos a través de la tarjeta electrónica, como el mostrado en la Fig. 4, se grafican y muestran en las Figs. 5, 6 y 7 que corresponden a las variables instantáneas (Fig. 5a: voltaje y Fig. 5b: corriente), variables promedio (Fig. 6a: voltaje, Fig. 6b: corriente y Fig. 6c: temperatura). Los datos obtenidos por el contador de Coulomb se muestran en la Fig. 6d; esto tras realizar 10 ciclos de carga-descarga en la batería. Nótese que el proceso de carga muestra un valor inicial de voltaje de 3.280 V y un valor final de voltaje de 4.249 V. Posteriormente, el modo de carga CV se activa para finalizar la carga de la batería, entonces la carga resistiva se activa para descargar la batería, donde el voltaje cae desde los 4.249 V hasta el voltaje de corte.



**FIGURA 5.** Variables instantáneas obtenidas tras 3 ciclos de carga-descarga.



**FIGURA 6.** Variables promedio obtenidas tras 3 ciclos de carga-descarga: a) Voltaje promedio, b) Corriente promedio, c) Temperatura promedio, y d) Carga obtenida por el contador de Coulomb.

## 6. CONCLUSIONES

El dispositivo desarrollado ha permitido observar y entender los límites y las restricciones que se deben tener en cuenta para realizar, de manera confiable, una serie de ciclos de carga/descarga aplicados a una batería. Este dispositivo permite configurar los parámetros importantes de modo que puede aplicarse a baterías realizadas con diferentes tecnologías. En el desarrollo del dispositivo se utilizó un microcontrolador STM32F103 debido a que tiene una arquitectura de 32 bits, los periféricos de comunicación requeridos (I2C, SPI, Serial por USB), un reloj de 72 MHz, bajo consumo de energía y el número de puertos de entrada/salida requeridos.

## REFERENCIAS

- [1]. G. Pistoia, *Lithium-Ion Batteries: Advances and Applications*. Edition (2014). ISBN: 978 0 444 59513 3.
- [2]. B. Schweighofer, K. Raab, and G. Brasseur, *Modeling of high-power automotive batteries by the use of an automated test system*, IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement 52: 1087–1091 (2003). DOI: 10.1109/TIM.2003.814827.
- [3]. S. Abu-Sharkh and D. Doerffel, *Rapid test and non-linear model characterisation of solid-state lithium-ion*







- batteries, *Journal of Power Sources* 130: 266–274 (2004). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.12.001.
- [4]. T. Waldmann, M. Wilka, M. Kasper, M. Fleischhammer, and M. Wohlfahrt-Mehrens, *Temperature dependent ageing mechanisms in lithium-ion batteries – a post-mortem study*, *Journal of Power Sources* 262: 129–135 (2014). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.112.
- [5]. T. Waldmann, M. Kasper, and M. Wohlfahrt-Mehrens, *Optimization of charging strategy by prevention of lithium deposition on anodes in high-energy lithium-ion batteries – electrochemical experiments*, *Electrochimica Acta* 178: 525–532 (2015). DOI: 10.1016/j.electacta.2015.08.056.
- [6]. K. G. Gallagher, S. E. Trask, C. Bauer, T. Woehrle, S. F. Lux, M. Tschech, P. Lamp, B. J. Polzin, S. Ha, B. Long, Q. Wu, W. Lu, D. W. Dees, and A. N. Jansen, *Optimizing areal capacities through understanding the limitations of lithium-ion electrodes*, *Journal of The Electrochemical Society* 163: A138–A149 (2015). DOI: 10.1149/2.0321602jes.
- [7]. S. Ahmed, I. Bloom, A. N. Jansen, T. Tanim, E. J. Dufek, A. Pesaran, A. Burnham, R. B. Carlson, F. Dias, K. Hardy, M. Keyser, C. Kreuzer, A. Markel, A. Meintz, C. Michelbacher, M. Mohanpurkar, P. A. Nelson, D. C. Robertson, D. Scofield, M. Shirk, T. Stephens, R. Vijayagopal, and J. Zhang, *Enabling fast charging – a battery technology gap assessment*, *Journal of Power Sources* 367: 250–262 (2017). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.06.055.
- [8]. C. Mao, R. E. Ruther, J. Li, Z. Du, and I. Belharouak, *Identifying the limiting electrode in lithium-ion batteries for extreme fast charging*, *Electrochemistry Communications* 97: 37–41 (2018). DOI: 10.1016/j.elecom.2018.10.007.
- [9]. G. Trentadue, A. Lucas, M. Otura, K. Pliakostathis, M. Zanni, and H. Scholz, *Evaluation of fast charging efficiency under extreme temperatures*, *Energies* 11 (8): 1937 (2018). DOI: 10.3390/en11081937.
- [10]. T. R. Jow, S. A. Delp, J. L. Allen, J.-P. Jones, and M. C. Smart, *Factors limiting Li<sup>+</sup> charge transfer kinetics in Li-ion batteries*, *Journal of The Electrochemical Society* 165 (2): A361 (2018). DOI: 10.1149/2.1221802jes.
- [11]. T. R. Tanim, M. G. Shirk, R. L. Bewley, E. J. Dufek, and B. Y. Liaw, *Fast charge implications: Pack and cell analysis and comparison*, *Journal of Power Sources* 381: 56–65 (2018). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.01.091.
- [12]. J. Liang, Y. Gan, W. Song, M. Tan, and Y. Li, *Thermal–Electrochemical simulation of electrochemical characteristics and temperature difference for a battery module under two-stage fast charging*, *Journal of Energy Storage* 29: 101307 (2020). DOI: 10.1016/j.est.2020.101307.
- [13]. Y. He, Z. Liu, and Z. Song, *Optimal charging scheduling and management for a fast-charging battery electric bus system*, *Transportation Research Part E: Logistics and Transportation Review* 142: 102056 (2020). DOI: 10.1016/j.tre.2020.102056.
- [14]. L. Song and J. W. Evans, *Electrochemical-thermal model of lithium polymer batteries*, *J. Electrochem. Soc.* 147: 2086–2095 (2000). DOI: 10.1149/1.1393490.
- [15]. P. M. Gomadam, J. W. Weidner, R. A. Dougal, and R. E. White, *Mathematical modeling of lithium-ion and nickel battery systems*, *J. Power Sources* 110 (2): 267–274 (2002). DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00190-8.
- [16]. D. W. Dees, V. S. Battaglia, and A. Bélanger, *Electrochemical modeling of lithium polymer batteries*, *J. Power Source* 110 (2): 310–320 (2002). DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00193-3.
- [17]. J. Newman, K. E. Thomas, H. Hafezi, and D. R. Wheeler, *Modeling of lithium-ion batteries*, *J. Power Sources* 119–121: 838–843 (2003). DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00282-9.
- [18]. M. Pedram and Q. Wu, *Design considerations for battery-powered electronics*, in *Proc. 1999 Des. Autom. Conf.*, pp. 861–866. DOI: 10.1109/DAC.1999.782166.
- [19]. C. F. Chiasserini and R. R. Rao, *Energy efficient battery management*, *IEEE J. Sel. Areas Commun.* 19 (7): 1235–1245 (2001). DOI: 10.1109/49.932692.
- [20]. R. Rynkiewicz, *Discharge and charge modeling of lead acid batteries*, in *Proc. Appl. Power Electron. Conf. Expo.*, vol. 2, 1999, pp. 707–710. DOI: 10.1109/APEC.1999.750438.
- [21]. D. Rakhmatov, S. Vruthula, and D. A. Wallach, *A model for battery lifetime analysis for organizing applications on a pocket computer*, *IEEE Trans. VLSI Syst.* 11 (6): 1019–1030 (2003). DOI: 10.1109/TVLSI.2003.819320.
- [22]. P. Rong and M. Pedram, *An analytical model for predicting the remaining battery capacity of lithium-ion batteries*, in *Proc. Design, Automation, and Test in Europe Conf. and Exhibition*, 2003, pp. 1148–1149. DOI: 10.1109/TVLSI.2006.876094.
- [23]. P. E. Pascoe and A. H. Anbuky, *VRLA battery discharge reserve time estimation*, *IEEE Trans. Power Electron.* 19 (6): 1515–1522 (2004). DOI: 10.1109/TPEL.2004.836680.







- [24]. Z. M. Salameh, M. A. Casacca, and W. A. Lynch, *A mathematical model for lead-acid batteries*, IEEE Trans. Energy Convers. 7 (1): 93–98 (1992). DOI: 10.1109/60.124547.
- [25]. M. Valvo, F. E. Wicks, D. Robertson, and S. Rudin, *Development and application of an improved equivalent circuit model of a lead acid battery*, in Proc. Energy Convers. Eng. Conf., vol. 2, 1996, pp. 1159–1163. DOI: 10.1109/IECEC.1996.553872.
- [26]. M. Ceraolo, *New dynamical models of lead-acid batteries*, IEEE Trans. Power Syst. 15 (4): 1184–1190 (2000). DOI: 10.1109/59.898088.
- [27]. S. Barsali and M. Ceraolo, *Dynamical models of lead-acid batteries: Implementation issues*, IEEE Trans. Energy Convers. 17 (1): 16–23 (2002). DOI: 10.1109/60.986432.
- [28]. B. Schweighofer, K. M. Raab, and G. Brasseur, *Modeling of high-power automotive batteries by the use of an automated test system*, IEEE Trans. Instrum. Meas. 52 (4): 1087–1091 (2003). DOI: 10.1109/TIM.2003.814827.
- [29]. L. Gao, S. Liu, and R. A. Dougal, *Dynamic lithium-ion battery model for system simulation*, IEEE Trans. Compon. Packag. Technol. 25 (3): 495–505 (2002). DOI: 10.1109/TCAPT.2002.803653.
- [30]. M. C. Glass, *Battery electrochemical nonlinear/dynamic SPICE model*, in Proc. Energy Convers. Eng. Conf., vol. 1, 1996, pp. 292–297. DOI: 10.1109/IECEC.1996.552887.
- [31]. S. Buller, M. Thele, R. W. D. Doncker, and E. Karden, *Impedance-based simulation models of supercapacitors and Li-ion batteries for power electronic applications*, in Conf. Rec. Ind. Appl. Conf., vol. 3, 2003, p. 159601600. DOI: 10.1109/TIA.2005.847280.
- [32]. P. Baudry, M. Neri, M. Gueguen, and G. Lonchamp, *Electro-thermal modeling of polymer lithium batteries for starting period and pulse power*, J. Power Sources 54 (2): 393–396 (1995). DOI: 10.1016/0378-7753(94)02109-G.
- [33]. S. C. Hageman, *Simple pspice models let you simulate common battery types*, EDN, pp. 17–132, Oct. 1993.
- [34]. L. Benini, G. Castelli, A. Macci, E. Macci, M. Poncino, and R. Scarsi, *Discrete-time battery models for system-level low-power design*, IEEE Trans. VLSI Syst. 9 (5): 630–640 (2001). DOI: 10.1109/92.953497.
- [35]. S. Gold, *A pspice macromodel for lithium-ion batteries*, in Proc. 12th Annu. Battery Conf. Applications and Advances, 1997, pp. 215–222. DOI: 10.1109/BCAA.1997.574106.
- [36]. Min Chen and G. A. Rincon-Mora, *Accurate electrical battery model capable of predicting runtime and I-V performance*, IEEE Transactions on Energy Conversion 21 (2): 504–511 (2006). DOI: 10.1109/TEC.2006.874229.

## BIOGRAFÍA DE AUTORES



**Omar Jiménez-Ramírez.** Adscrito al Instituto Politécnico Nacional (IPN) en la Ciudad de México, actualmente profesor Titular C, pertenece a la Academia de Control de la carrera de Ingeniería en Comunicaciones y Electrónica de la Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (ESIME) Unidad Culhuacán. Además, es profesor de asignatura en la sección de posgrado en ESIME Culhuacán. Estudio en la Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica Unidad Zacatenco obteniendo el título de Ingeniero en Comunicaciones y Electrónica en 1993. Estudio la Maestría en Ciencias en Ingeniería en Microelectrónica en ESIME Culhuacán (2002). En 2007 obtuvo el grado de doctor en el Programa de Doctorado en Comunicaciones y Electrónica en la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESIME Culhuacán. Las áreas de investigación son control para sistemas lineales y no lineales, modelos matemáticos de sistemas no lineales aplicados a baterías y simulación de estos. Profesor de tiempo completo en el Instituto Politécnico Nacional en la ESIME Culhuacán desde 1992. Fue profesor invitado en la Escuela Militar de Ingenieros en el periodo 2000- 2003. Actualmente pertenece a la Academia Mexicana de Energía.



periodo 2020-2021.

**Juan A. Rosales-Juárez.** Pasante de la Carrera de Ingeniería en Comunicaciones y Electrónica con especialidad en Electrónica que se imparte en la Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (ESIME) Unidad Culhuacán del Instituto Politécnico Nacional (IPN). Nació en la Ciudad de México, México en 1998. Está interesado en el diseño de circuitos electrónicos de potencia, sistemas embebidos y desarrollo de software. Formó parte del programa PIFI donde recibió la beca BEIFI durante año y medio en el



participado activamente en la Sociedad Americana de Ingenieros Mecánicos (ASME) y sus eventos, tales como el Festival de Ingeniería (EFx) de Ciudad Juárez, Chihuahua, México durante el cual obtuvo el segundo lugar en la





competencia Student Design Challenge (SDC) en 2019. Actualmente es miembro del Instituto de Ingenieros Eléctricos y Electrónicos



**Josué Jiménez-Ramírez.** Estudia en la Ciudad de México la carrera de Ingeniería en Computación en la Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (ESIME) Unidad Culhuacán del Instituto Politécnico Nacional. Nació el 26 de marzo de 1999. Sus áreas de interés de investigación son los modelos matemáticos de baterías y simulaciones de estos mismos.



**Rubén Vázquez-Medina.** Nació en la Ciudad de México en 1966. Desde 1989, es ingeniero electrónico de la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM). En 1993, recibió el grado de Maestría en Ciencias sobre Ingeniería de Comunicaciones Eléctricas por el Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (IPN). En 2008, recibió el título de Doctor por la UAM. En 2011-2012, realizó una estancia de investigación en el Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) Campus Juriquilla. Actualmente es profesor en el Centro de Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA) Unidad Querétaro en el IPN. De 2006 a 2015 fue profesor invitado en la Maestría en Seguridad de la Información del Centro de Estudios Superiores Navales, perteneciente a la Secretaría de Marina Armada de México. Es miembro del Consejo Editorial y Revisor de las revistas "IEEE Journal of Latin America" y "Energy": Ciencia, Tecnología y Gestión". Sus intereses de investigación incluyen los sistemas dinámicos, los sistemas bioinspirados, la criptografía caótica, la esteganografía, la forensia digital, la seguridad de la información, la sostenibilidad energética, las baterías y la captación de energía por medio del ruido ambiental.





## Diseño de un controlador para la carga de baterías a través de un convertidor Buck

D. MONTIEL-ALVAREZ<sup>1</sup>, E. BRITO-BRITO<sup>1</sup>, O. JIMÉNEZ-RAMÍREZ<sup>1</sup>, M. E. SALAS-ESTRADA<sup>1</sup>, O. FLORES-ACOLTZI<sup>1</sup>, R. VÁZQUEZ-MEDINA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Unidad Culhuacán, 04430 CDMX, México.

<sup>2</sup>Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Querétaro, 76090 Querétaro, México.

Autor de Correspondencia: Rubén Vázquez-Medina (e-mail: [ruvazquez@ipn.mx](mailto:ruvazquez@ipn.mx)).

“Este trabajo fue financiado por, **El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** (CONACyT-México) [Número de CVU CVU--1028546 (Diego Montiel-Alvarez)] y el **Instituto Politécnico Nacional** (IPN--México) [Número de proyecto SIP--IPN--20210023 (Rubén Vázquez--Medina) y SIP--IPN--20210208 (Omar Jiménez--Ramírez)].”

**RESUMEN** Este trabajo presenta una estrategia de control analógica para regular la corriente en un convertidor CD-CD utilizado como cargador eficiente de baterías de ION-Litio para fines de carga rápida y extender su vida útil. Además, se calculan los componentes inductivo y capacitivo del convertidor Buck tomando en cuenta los valores máximos de voltaje, corriente y estado de carga en la batería que en conjunto son modelados matemáticamente a través de un diagrama a bloques. El diagrama a bloques permite entender de una forma sencilla la estrategia de control propuesta, la cual se basa en una estructura típica de dos lazos de realimentación formando dos bucles cerrados de control, en los cuales cada bucle lleva un controlador del mismo tipo, dándole al sistema mayor robustez. Los dos controladores diseñados son analógicos, para que en trabajos posteriores se puedan realizar controladores digitales mediante la discretización de estos. Finalmente, se proporcionan simulaciones en SIMULINK para mostrar la fiabilidad y validez de la estrategia de control propuesta.

**PALABRAS CLAVE:** Batería, Controlador, adelanto de fase, carga rápida, convertidor Buck, PWM.

### 1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo del control a través del tiempo ha sido muy importante para el avance tecnológico y científico. Se puede decir que el control puede clasificarse como control clásico y moderno, estos esquemas de control se han aplicado exitosamente para solucionar problemas prácticos con electrónica analógica y actualmente con sistemas digitales.

Las técnicas de diseño clásicas en los controladores analógicos o digitales se siguen utilizando ampliamente, como por ejemplo la respuesta en frecuencia. Los controladores clásicos del tipo Proporcional, Integral y Derivativo conocidos como PID son controladores ampliamente utilizados en la industria para resolver cualquier tipo de problema de control o controladores que tengan combinaciones de un controlador PID, tales como Proporcional Integral PI y Proporcional Derivativo PD, este último tiene el principal problema de responder fácilmente al ruido a altas frecuencias. En los últimos años se han propuesto varios tipos de control para los convertidores CD-CD utilizados como cargadores de baterías [4, 5, 15, 16]. Un controlador integral elimina el error en estado estacionario, esto significa que la señal a controlar tendrá el mismo valor que la referencia, pero reduce la estabilidad. La ganancia derivativa siempre va acompañada de una parte proporcional, esta combinación proporciona mayor estabilidad teniendo como resultado una aceptable respuesta temporal. Otras estructuras clásicas también utilizadas son los compensadores de adelanto y retraso de fase. Un compensador de adelanto de fase tiene como finalidad mejorar las respuestas transitorias por lo que se dice que es equivalente a un controlador proporcional derivativo PD y un compensador de atraso de fase actúa en estado estacionario a diferencia de un controlador integral, este no elimina el error en estado estacionario, solo lo reduce. Se desarrollaron tres controladores [16] con amplificadores operacionales básicos que pueden utilizarse para estabilizar cualquier bucle de realimentación conocido, donde desarrollaron una herramienta matemática, llamada el factor  $k$ , y presentaron un conjunto de ecuaciones de diseño basadas en el factor  $k$ . Estas ecuaciones de diseño satisfacen condiciones de requerimiento de diseño, tales como margen





de ganancia y margen de fase que corresponden a un diseño clásico con respuesta en frecuencia, además permiten determinar con precisión el rendimiento del bucle sin el proceso iterativo normalmente asociado al análisis de estabilidad. Estas técnicas han sido ampliamente probadas en Venable Industries, y permiten que incluso una persona relativamente inexperta pueda estabilizar un bucle con notable precisión y rapidez. El análisis de la estabilidad de los bucles de realimentación siempre ha sido un tema rodeado de misterio y confusión. Los recientes esfuerzos por despejar algunos de estos problemas han ayudado, pero incluso con el diseño asistido por ordenador, quedaba una cierta cantidad de ensayo y error.

En este trabajo se propone un controlador integral para eliminar el error en estado estacionario y para mejorar la respuesta transitoria se utiliza un compensador de adelanto de fase en la carga de una batería ION-Litio, para lograrlo se miden las variables de corriente en un convertidor CD-CD del tipo Buck y el voltaje en la batería. Para el diseño del controlador que es una combinación clásica, se elige como procedimiento de diseño el factor  $k$ , esto es debido a su sencillez y facilidad de diseño utilizando la respuesta en frecuencia a través de los diagramas de Bode.

Este documento se estructura de la siguiente manera. La sección 2 citan algunos de los trabajos relacionados con el control de la carga de baterías a través de convertidores CD-CD. En la sección 3 se presenta el diseño de un convertidor Buck, del cual se obtienen las ecuaciones básicas que describen el comportamiento dinámico. En la sección 4 se presenta el diseño del controlador analógico, se utiliza el factor  $k$  dada su sencillez de diseño, pero a la vez potente. La estrategia de control consta del uso de dos controladores para regular dos variables que son el voltaje en la batería y la corriente en el convertidor. La sección 5 presenta la respuesta del sistema controlado, mostrando la carga en una batería de ION-Litio, este resultado se obtuvo con una simulación en MATLAB-SIMULINK. Por último, se dan conclusiones.

## 2. TRABAJOS RELACIONADOS

En los últimos años se han propuesto varios tipos de control para los convertidores CD-CD utilizados como cargadores de baterías en sistemas fotovoltaicos. Una filosofía muy extendida es la de controlar directamente el ciclo de trabajo del convertidor a través de algún algoritmo MPPT para extraer la máxima potencia instantánea en los paneles fotovoltaicos, como se muestra en [1, 2, 3, 9]. Algunos autores proponen incorporar lazos de control del tipo Proporcional Integral PI de corriente y/o tensión para interferir en el ciclo de trabajo del convertidor como presencia compensatoria que reduce el tiempo de puesta en

marcha del convertidor y evita el sobre impulso y la oscilación, mejorando así la respuesta dinámica del MPPT, como se muestra en los trabajos de [5,10,11]. Los autores [4, 12] proponen configuraciones en las que el MPPT opera en combinación con un algoritmo de control de carga de tipo on-off, donde el concepto y la estrategia de regulación de la carga dependen del voltaje de la batería y del estado de carga (SOC).

Evidentemente, la información referida al control de convertidores CD-CD para aplicaciones fotovoltaicas es amplia, aunque la mayoría de los trabajos profundizan en el análisis del algoritmo MPPT y en cómo impacta en la eficiencia del panel fotovoltaico. En 2005 se habían introducido en la literatura al menos diecinueve técnicas diferentes de MPPT [7]. Por otro lado, se presta poca atención al control del convertidor como cargador de baterías, pero las baterías requieren un control preciso de sus procesos de carga y descarga para evitar acortar la vida útil de la batería. Esto es de vital importancia en los sistemas fotovoltaicos aislados, donde el banco de baterías es seguramente uno de los componentes más caros del sistema, llegando a representar el 30% de la inversión total [6] o incluso hasta el 46% si se consideran los costes de mantenimiento [13]. Este aumento del coste se debe principalmente a la gestión ineficiente de los procesos de carga y descarga de las baterías, lo que puede llevar a su sustitución prematura [15]. Se han utilizado diversas técnicas y algoritmos de carga de baterías reportados en la literatura: corriente constante, voltaje constante, on-off, entre otros; estas técnicas suelen presentar el problema de no cargar completamente la batería, además de no protegerla del envejecimiento prematuro [8]. Por otro lado, la carga en tres etapas es el método que la mayoría de los fabricantes de baterías recomiendan como la mejor y más eficiente forma de devolver la capacidad total a la batería y extender su vida útil.

Una estrategia de control digital para un convertidor de potencia Buck es utilizado como cargador eficiente de baterías en un sistema fotovoltaico autónomo. La estrategia de control propuesta en [14] opera sobre la función SOC de la batería, regulando el ciclo de trabajo del convertidor con dos propósitos principales: por un lado, asegurar el máximo aprovechamiento de la energía solar disponible en el conjunto fotovoltaico mediante el algoritmo de conductancia incremental MPPT, por otro lado, extender la vida del banco de baterías mediante un control preciso para la carga de la batería en tres etapas. El controlador desarrollado se basó en una estructura típica de dos lazos PI en cascada. El Buck fue modelado mediante la técnica de modelado en espacio de estados [17]. El algoritmo MPPT se describe en detalle y el diseño de los compensadores analógicos utiliza la técnica





conocida como factor  $k$  [16]. Además, Los controladores digitales se realizaron en un prototipo de bajo consumo que utiliza un DSP TMS320F2812 de Texas Instruments para demostrar la fiabilidad y validez de la estrategia de control propuesta.

## 3. DISEÑO DEL CONVERTIDOR BUCK

La configuración más utilizada debido a la facilidad de implementación para un cargador de baterías es la topología Buck. Una característica importante de este convertidos es que la tensión de máxima potencia es mayor que la tensión de funcionamiento. El aprovechamiento de los elementos de conmutación en los convertidores Buck es bastante bueno, ya que la tensión de salida y la de entrada son del mismo orden de magnitud. Así, dado que la eficiencia energética es muy importante para la mayoría de las aplicaciones, la elección de un convertidor Buck se considera la más adecuada. En la Figura 1 se muestra la configuración típica de un convertidor Buck, compuesto por un capacitor  $C$ , un inductor  $L$ , una carga  $R_{carga}$ , un diodo  $D_1$  que sirve como protección a los cambios de dirección de corriente, una fuente de voltaje  $V_i$  y un sistema que opera como interruptor al voltaje de entrada.

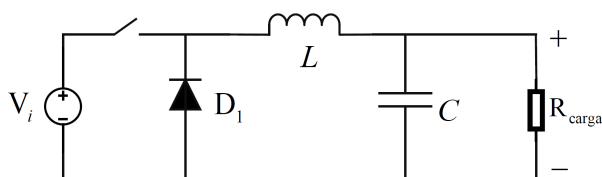


FIGURA 1. Circuito del convertidor Buck.

### 3.1. Cálculo de elementos

Un convertidor Buck que funciona en modo de conducción continua presenta la ecuación (1) entre el voltaje de entrada  $V_i$  y el voltaje de salida  $V_o$  en estado estacionario [11].

$$V_o = DV_i. \quad (1)$$

Considerando un Buck ideal y despreciando el rizo de la tensión de salida, el rizo de corriente del inductor en la salida está dada por la Ecuación (2).

$$\Delta I_L = \frac{V_i(1-D)D}{Lf_{sw}}, \quad (2)$$

donde  $f_{sw}$  es la frecuencia de conmutación,  $L$  es la inductancia del filtro de salida,  $D$  es el ciclo de trabajo del convertidor y  $V_i$  es la tensión media de entrada.

Definiendo una frecuencia de conmutación de 50 kHz y un rizo de corriente del 10% de la corriente máxima de salida, se obtiene el valor de la inductancia a partir de la ecuación (2).

La corriente en el capacitor provoca una variación de la carga en el capacitor y una caída de tensión a través de la resistencia parásita en serie. A continuación, se presenta la Ecuación (3) del capacitor causado por la variación de la carga.

$$\Delta V_o = \frac{\Delta I_L}{8Cf_{sw}}. \quad (3)$$

Es aceptable una tensión de rizo máxima causada por la variación de la carga del 1% del valor mínimo de la tensión de salida. Así, manipulando la Ecuación (3), se determina el valor mínimo del capacitor de salida. En la Tabla (1) se resumen los componentes calculados para el convertidor.

TABLA 1. Valores del convertidor Buck.

Elemento	Valor
$V_i$	5 V
$V_o$	4.1 V
$L$	185 uH
$C$	4.87 uF
$R_{carga}$	5.1 $\Omega$

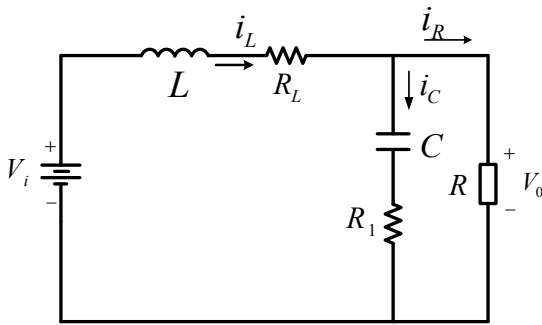
## 4. DISEÑO DEL CONTROLADOR ANALÓGICO

El diseño parte con los valores utilizados para el convertidor Buck, los componentes que son considerados para representar la dinámica del convertidor cuando está en conducción el transistor se muestra en la Figura 2. Donde  $R_L$  representa el valor resistivo del inductor que tiene un valor aproximado de 0.1  $\Omega$  y  $R_I$  es la máxima resistencia parásita





admisible para seleccionar el condensador para este caso se consideró un valor de 253 mΩ.



**FIGURA 2.** Circuito Buck en conducción.

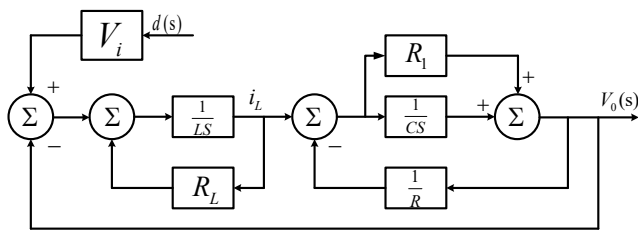
Las ecuaciones de equilibrio de corriente y voltaje para el circuito de la Figura 2 se describen en las Ecuaciones (5) y (6) respectivamente

$$i_L(t) = C \frac{dv_C}{dt} + \frac{v_R}{R}, \quad (4)$$

$$R i_L(t) = CR \frac{dv_C}{dt} + v_C + CR_1 \frac{dv_C}{dt}, \quad (5)$$

$$v_i = L \frac{di_L}{dt} + R_L i_L + v_C + R_1 C \frac{dv_C}{dt}. \quad (6)$$

Con las ecuaciones de equilibrio de corriente y voltaje en el dominio de Laplace se construye un diagrama a bloques como se muestra en la Figura 3, este permite interpretar las relaciones de voltaje y corriente que se llevan a cabo en el circuito convertidor y la batería.



**FIGURA 3.** Diagrama a bloques del modelo matemático del circuito Buck.

A través del diagrama a bloques mostrado en la Figura 3, se pueden obtener dos funciones de transferencia  $G_3(s)$  representan la relación de corriente  $i_L(s)$  con respecto a la señal  $d(s)$  que representa la entrada al Buck activado por un transistor de conmutación y  $G_4(s)$  representa la relación voltaje en las terminales de la batería con respecto a la corriente  $i_L(s)$ , estas dos funciones de transferencia son fundamentales para el diseño del controlador analógico.

Aplicando algebra de bloques se encuentran estas dos funciones como

$$G_3(s) = \frac{S(CR + R_1 C)V_i + V_i}{LC(R + R_1)s^2 + (R_L CR + R_L CR_1 + RCR_1 + L)s + R + R_L}. \quad (7)$$

$$G_4(s) = \frac{R(R_1 Cs + 1)}{Cs(R + R_1) + 1}. \quad (8)$$

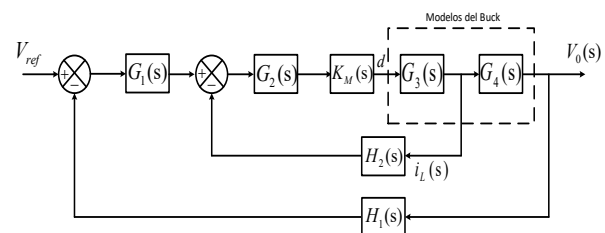
sustituyendo los valores de  $L$ ,  $R_L$ ,  $C$ ,  $R_1$  y  $R$  se tienen las siguientes funciones de transferencia

$$G_3(s) = \frac{1.3034 \times 10^{-4} s + 5}{4.796 \times 10^{-9} s^2 + 192.9 \times 10^{-6} s + 5.2}. \quad (9)$$

$$G_4(s) = \frac{6.276 \times 10^{-6} s + 5.1}{2.607 \times 10^{-5} s + 1}. \quad (10)$$

## 4.1. Estrategia de control

La Figura 4 muestra el diagrama a bloques del sistema de control automático analógico, este consta de la dinámica del convertidor Buck, la dinámica de la batería como una carga  $R$ , dos compensadores del mismo tipo con funciones de transferencias  $G_1(s)$  y  $G_2(s)$ , una ganancia  $K_M(s) = 1/V_M$  que representa la función de transferencia PWM con  $V_M = 10$  igual a la amplitud de la onda portadora triangular utilizada para generar el ciclo de trabajo del convertidor, dos lazos de realimentación uno con ganancia  $H_1(s)$  que corresponde a la ganancia del sensor de voltaje y  $H_2(s)$  es la ganancia del medidor de corriente en el Buck. Las dos realimentaciones originan dos bucles de lazo cerrado, el bucle interno realimenta la corriente del Buck mientras que el lazo exterior realimenta el voltaje de carga.



**FIGURA 4.** Diagrama a bloques del sistema de control analógico.

El diseño de los dos controladores analógicos se basa en la metodología del factor  $k$  [16]. Se utiliza la función de transferencia de un controlador definido por una parte integral en cascada con un compensado adelanto de fase.

## 4.2. Lazo de control de corriente



El bucle interno es para controlar la corriente en el Buck como se muestra en la Figura 3 se traza el diagrama de Bode de la función de transferencia de lazo abierto  $G_3(s)K_M(s)H_2(s)$  para obtener las ganancias del controlador  $G_2(s)$ , se analiza la respuesta en frecuencia del sistema en lazo abierto (sin el controlador) como se muestra a continuación.

$$G_3(s)K_M H_2(s) = \frac{1.3034 \times 10^{-6} s + 0.05}{4.796 \times 10^{-9} s^2 + 192.9 \times 10^{-6} s + 5.2} \quad (11)$$

La Figura 5 muestra la respuesta en frecuencia a través de un diagrama de Bode del sistema no compensado, en la frecuencia de corte  $f_c = 10000$  Hz deseada se tiene una ganancia de -65.42 dB y un retardo de fase  $P = -80^\circ$ . La ganancia que debe proporcionar el controlador en la frecuencia de corte es de  $G = 192$

En este diseño se utilizó la metodología del factor  $k$  propuesta en [16] para el desarrollo de compensadores analógicos, basado en el modelo del circuito promediado y la respuesta en frecuencia del convertidor. Se utiliza la función de transferencia especificada en la Ecuación (12), que corresponde a un controlador integral-adelanto de fase cuando  $b_0$  es igual a cero, éste controlador se conforma por un integrador (cero en el origen del plano  $s$ ) y un par de cero-polo que describe un compensador de adelanto de fase.

$$G_2(s) = \frac{a_1 s + a_0}{b_2 s^2 + b_1 s + b_0} \quad (12)$$

Los coeficientes del controlador representado por la Ecuación (12) se determinan con los siguientes parámetros.

$$a_1 = \frac{k}{2\pi f_c}, \quad (13)$$

$$b_1 = \frac{k}{2\pi f_c G}, \quad (14)$$

$$b_2 = \frac{1}{(2\pi f_c)^2 G}. \quad (15)$$

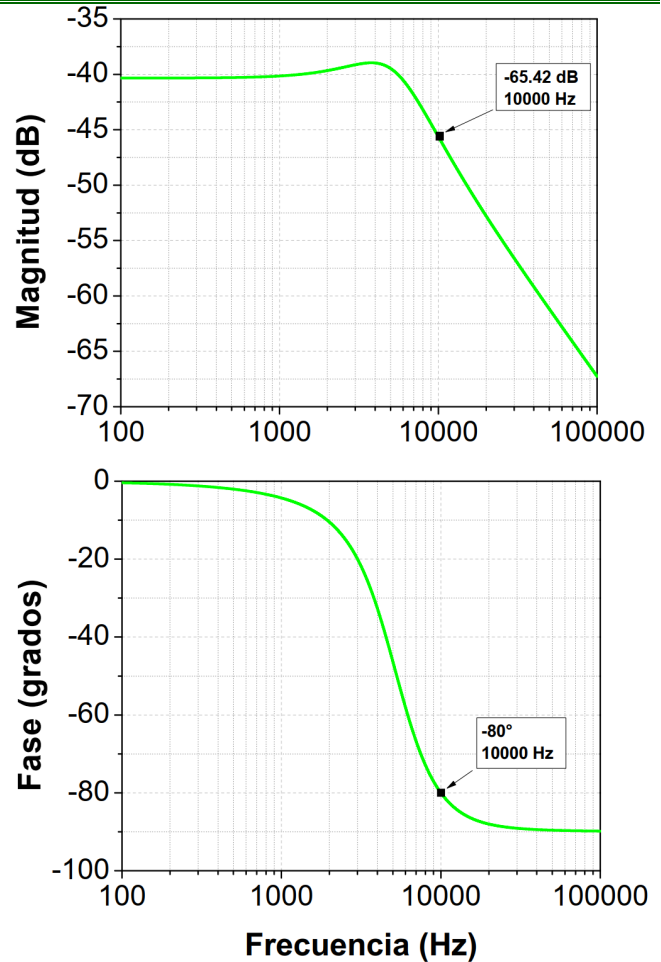


FIGURA 5. Respuesta en frecuencia del bucle interno  $G_3(s)K_M(s)H_2(s)$ .

Los coeficientes  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $b_0$ ,  $b_1$  y  $b_2$  son derivados del estudio de [16]. El efecto del integrador en un sistema de control es eliminar el error en estado estacionario y el par de cero-polo es aumentar la estabilidad del sistema de control en lazo cerrado.

Los requerimientos de diseño cuando se utiliza la respuesta en frecuencia son márgenes de fase y ganancia positivos para lazo abierto, esto dará como resultado sistemas de control estables. Los diseñadores clásicos hace mucho tiempo han establecido que un margen de fase de  $60^\circ$  y un margen de ganancia grande proporcionan buenos diseños de control, entendiendo esto como diseños robustos, con respuestas de lazo cerrado poco oscilatorias y rápidas. Un margen de fase se define como: la cantidad de retardo de fase adicional en la frecuencia de cruce de ganancia requerida para llevar el sistema de control al borde de la inestabilidad. La frecuencia de cruce de ganancia es la frecuencia en la cual la magnitud del sistema en lazo abierto, es unitario (0 dB). El margen de



fase es de  $180^\circ$  más el ángulo de fase de la función de transferencia en lazo abierto en la frecuencia de cruce de ganancia.

El margen de ganancia es el recíproco de la magnitud en la frecuencia a la cual el ángulo de fase es menos  $180^\circ$ . Si se define la frecuencia de cruce de fase como la frecuencia a la cual el ángulo de fase de la función de transferencia en el lazo abierto es igual a menos  $180^\circ$ , se produce el margen de ganancia.

Como parámetros de rendimiento para el diseño, se propuso un margen de fase  $M = 60^\circ$  y una frecuencia de corte de  $f_c = 10000 \text{ Hz}$ . Obsérvese que  $f_c$  es  $1/5$  de la frecuencia de conmutación ( $50 \text{ kHz}$ ), evitando así los efectos de la conmutación en la señal de control. Donde  $f_c$  es la frecuencia de corte,  $G$  la ganancia expresada en veces la frecuencia  $f_c$  que introduce el compensador en lazo cerrado. Donde el avance de fase  $\alpha$  introducido por el compensador se obtiene en la Ecuación (16):

$$\alpha = M - P - 90^\circ, \quad (16)$$

$$\alpha = 60^\circ - (-80.16^\circ) - 90^\circ = 50.05^\circ,$$

donde  $M$  es el margen de fase deseado y  $P$  es el desplazamiento de fase causado por el sistema. El factor de mérito  $k$  se define en la Ecuación (17):

$$k = \tan\left(\frac{\alpha}{2} + 45^\circ\right) = 2.75. \quad (17)$$

Sustituyendo estos parámetros en la Ecuación (12) se determina la función de transferencia del compensador de corriente analógico  $G_2(s)$  representada en la Ecuación (18).

$$G_2(s) = \frac{43.71 \times 10^{-6} s + 1}{1.327 \times 10^{-12} s^2 + 228.9 \times 10^{-9} s}. \quad (18)$$

El diagrama de Bode en la Figura 6 indica como contribuye el controlador  $G_2(s)$  con una magnitud de  $45.6 \text{ dB}$  provocando que la magnitud resultante que está en color azul coincida en la frecuencia de corte con los  $0 \text{ dB}$ . Por otro lado, el controlador proporciona al sistema un adelanto de fase de menos  $40^\circ$  como se indica de color rojo en la frecuencia de corte o cruce, con esta contribución de fase el sistema tendrá un margen de fase de  $60^\circ$  indicada con color azul.

La Figura 6 muestra que se cumplen todas las especificaciones del bucle de corriente: frecuencia de corte de  $10000 \text{ Hz}$  y margen de fase de  $60^\circ$ . Todavía se puede comprobar que el sistema tiene una alta ganancia para

frecuencias bajas ( $68 \text{ dB}$ ), lo que proporciona una buena regulación de CC e inmunidad a las perturbaciones de baja frecuencia.

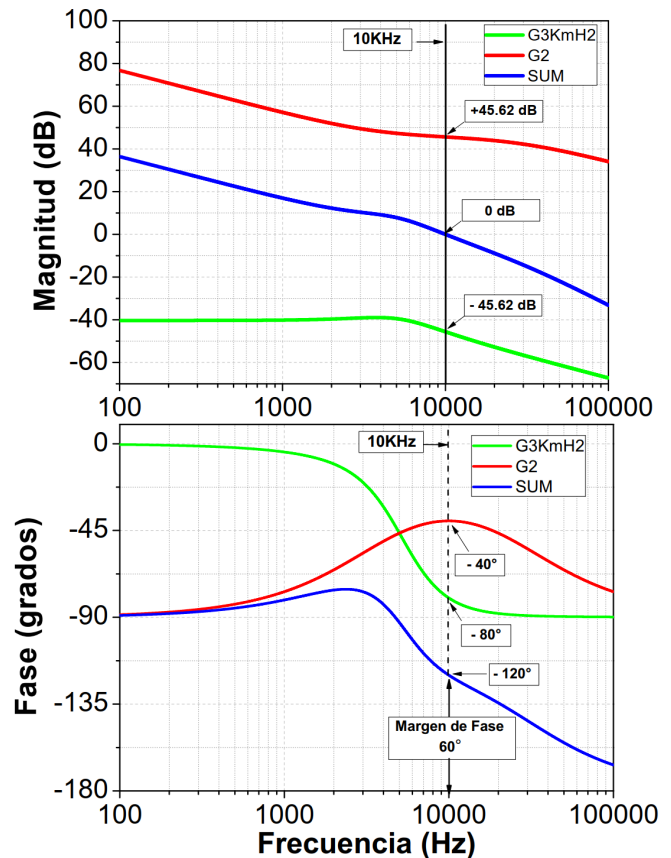
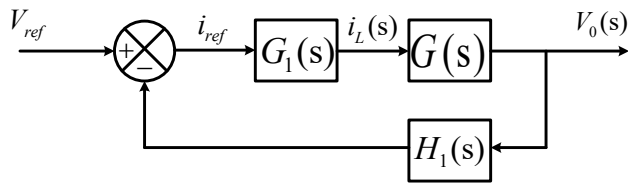


FIGURA 6. Respuesta en frecuencia del bucle interno compensado

El margen de fase se sigue manteniendo entre  $6 \text{ kHz}$  y  $20 \text{ kHz}$ , por lo que las perturbaciones que provocan variaciones en la frecuencia tendrán poco impacto en la respuesta del sistema y, por tanto, en su estabilidad.

#### 4.4. Lazo del control de tensión

En esta sección se diseña el controlador  $G_1(s)$  que corresponde a un controlador analógico para estabilizar el bucle que realimenta al voltaje  $V_0(s)$ . Manipulando algebraicamente el diagrama a bloques del esquema de control de la Figura 4, se puede llegar a una reducción como la mostrada en la Figura 7 que corresponde al control del voltaje en las terminales de la batería, donde  $G(s)$  es la función de transferencia de lazo cerrado del bucle interno en cascada con  $G_4(s)$ .



**FIGURA 7.** Diagrama a bloques reducido del bucle interno.

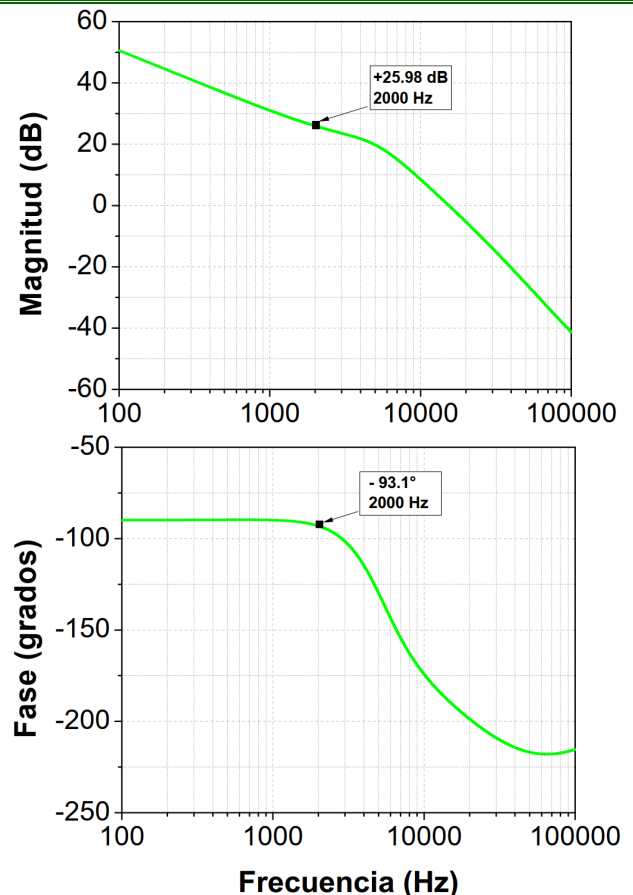
La función de transferencia en lazo abierto sin el controlador  $G_1(s)$  está dada como  $G(s)H_1(s)$ , la función de transferencia del sensor de tensión es una constante para ajustar la salida de tensión al nivel de referencia de tensión. Considerando  $H_1(s) = 1/10$ , se tiene:

$$G(s)H_1(s) = \frac{G_2(s)G_3(s)G_4(s)k_M}{1 + G_2(s)G_3(s)k_M H_2(s)} H_1(s). \quad (19)$$

Se traza el diagrama de Bode con la función de transferencia de lazo abierto  $G(s)H_1(s)$ , mostrado en la Figura 8. Se propone una frecuencia de corte de 2000 Hz, que corresponde 1/25 de la frecuencia de funcionamiento. La Figura 8 muestra en la frecuencia de corte del sistema no compensado un desfase de  $-93^\circ$  y una ganancia negativa de 25.98 dB. Se propone que el sistema de lazo abierto incluyendo controlador tengan un margen de fase de  $60^\circ$  y una ganancia  $G=0.050$  que garantizan estabilidad de lazo cerrado. Aplicando el mismo procedimiento para evaluar los parámetros de  $\alpha$  y  $k$  se encuentran los valores de  $36^\circ$  y 4.16 respectivamente.

Se aplica el mismo procedimiento para obtener los coeficientes del controlador como el que se utilizó para obtener los coeficientes del controlador  $G_2(s)$ , obteniendo los siguientes coeficientes sustituidos en el controlador

$$G_1(s) = \frac{0.000333s + 1}{12.62 \times 10^{-8} s^2 + 6.63 \times 10^{-3} s} \quad (20)$$



**FIGURA 8.** Diagrama de bode de la función a lazo abierto  $G(s)H_1(s)$ .

Los efectos que tiene el compensador de  $G_1(s)$  al introducirse en el lazo de control exterior es asegurar la estabilidad de lazo cerrado. El diagrama de Bode en la Figura 9 indica como contribuye el controlador con una magnitud de -25.98 dB provocando que la magnitud resultante que está en color azul coincida en la frecuencia de corte con los 0 dB. Por otro lado, el controlador proporciona al sistema un adelanto de fase de  $27^\circ$  como se indica con la línea color rojo en la frecuencia de corte, con esta contribución de fase el sistema tendrá un margen de fase de  $60^\circ$  indicada con color azul.

En la Figura 9 se observa que se cumplen todos los parámetros del bucle de tensión como un margen de ganancia positivo y un margen de fase de  $60^\circ$ . También se puede observar que el sistema tiene una alta ganancia a bajas frecuencias (48 dB) lo que proporciona una buena regulación de CC e inmunidad a las perturbaciones de baja frecuencia.



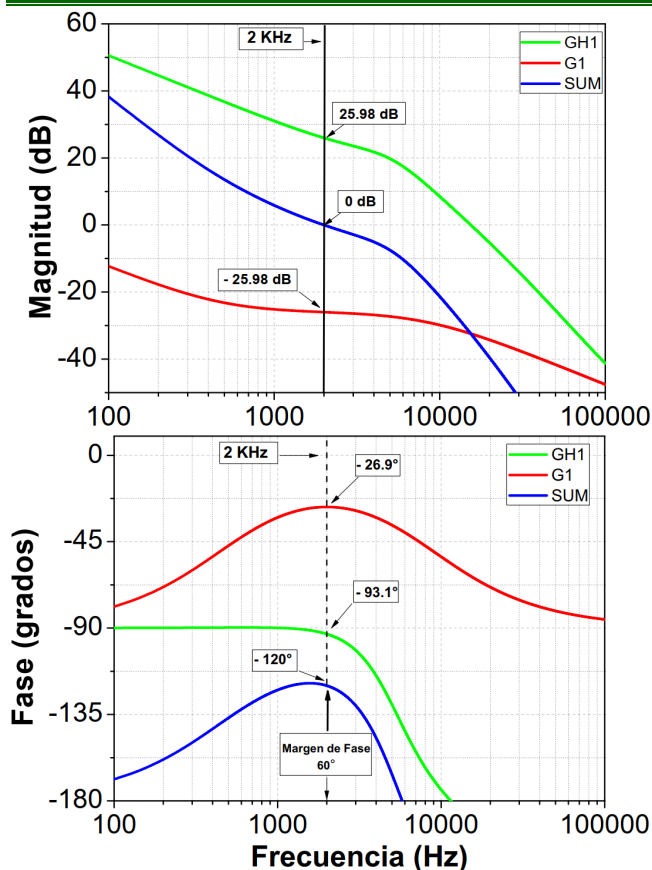


FIGURA 9. Diagrama de bode del sistema compensado.

En la Tabla (2) se muestra los valores calculados para los dos controladores analógicos  $G_1(s)$  y  $G_2(s)$

TABLA 2. Valores de los coeficientes de  $G_1(s)$  y  $G_2(s)$

Elemento	Controlador $G_1(s)$	Controlador $G_2(s)$
$a_0$	1	1
$a_1$	$3.33 \times 10^{-4}$	$43.71 \times 10^{-6}$
$b_0$	0	0
$b_1$	$6.63 \times 10^{-3}$	$228.9 \times 10^{-9}$
$b_2$	$12.62 \times 10^{-8}$	$1.327 \times 10^{-12}$

## 5. RESULTADOS

El diagrama a bloques del sistema de control automático analógico mostrado en la Figura 4 se toma como base para hacer un diagrama de simulación en SIMULINK, las ganancias o funciones de transferencias  $G_1(s)$  y  $G_2(s)$  son reemplazadas por el convertidor Buck en conducción como

el mostrado en la Figura 2, con los valores de elementos reportados en la Tabla (2) y con valores de  $R_L$  de  $0.1 \Omega$  y  $R_I$  de  $253 m\Omega$ . Es importante aclarar que para las simulaciones no se tomó en cuenta  $R_{carga}$  de  $5.1 \Omega$ , si no, se utilizó el bloque incluido en la paquetería de SIMULINK de batería genérica del tipo de ION-litio, que incluye condiciones ideales y no linealidades del estado de carga, pero sin efectos de temperatura ni envejecimiento. Los valores de la batería más significativos que se tomaron en cuenta son: una tensión de carga constante de  $4.1 V$ , tensión de fin de descarga de  $3.1 V$  y una capacidad máxima de  $0.8 Ah$ . Los controladores analógicos diseñados en la Sección 4 son utilizados para el diagrama de simulación con las funciones de transferencias  $G_1(s)$  y  $G_2(s)$ , una ganancia  $K_M(s) = I/V_M$  que representa la función de transferencia PWM con  $V_M = 10$ , los dos lazos de realimentación  $H_1(s)$  y  $H_2(s)$  ambos con ganancias unitarias. El voltaje de carga en la batería se presenta en la Figura 10.

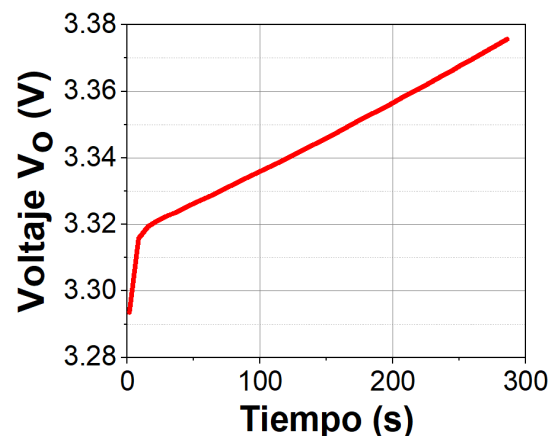


FIGURA 10. Voltaje de salida del convertidor Buck.

Para validar el modelo obtenido para el convertidor Buck, se realizó una simulación en lazo cerrado con los compensadores diseñados conectados a un bloque que simula una batería genérica contenida en la paquetería de SIMULINK.

Los resultados muestran un comportamiento satisfactorio del control, con una rápida respuesta transitoria. Por otra parte, se pudo observar que el diseño de los controladores es robusto ya que para variaciones a diferentes especificaciones de baterías en las simulaciones el controlador sigue funcionando satisfactoriamente.







## 6. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado y simulado el diseño de una estrategia de control analógica para cargar una batería de ION-litio a través de un convertidor Buck. Los resultados de la simulación validan la estrategia de control propuesta. El artículo presentó una visión detallada del modelado del convertidor Buck y del procedimiento utilizado en el diseño de dos compensadores analógicos. Finalmente, el trabajo puede considerarse como una guía muy útil para el modelado y control de otras configuraciones de convertidores CD-CD, como por ejemplo un Boost o Buck-Boost, típicamente utilizados en aplicaciones de almacenamiento de energía, temas que actualmente no hay mucha información en la literatura. Para la obtención de controladores digitales se puede optar por el método indirecto. Es decir, a partir del desarrollo de un controlador analógico se obtiene un controlador discreto con prestaciones similares al analógico, estos controladores digitales al igual que los analógicos se podrían llevar a la práctica como trabajos futuros.

## REFERENCIAS

- [1]. Anastasios, I., Kofinas, P., Papadakis, G., Alafodimos, C., 2015. "A direct adaptive neural control for maximum power point tracking of photovoltaic system". *Sol. Energy* 115, 145–165.
- [2]. Cougo, B., Cortizo, P., Rocha, F., Coelho, G., Seixas, P., Machado, V., 2007. "A photovoltaic system for remote fault detection in distribution lines using a novel MPPT algorithm". In: *International Symposium on IEEE Industrial Electronics*, pp. 2397–2402.
- [3]. Eftichios, K., Kostas, K., Voulgaris, N., 2001. "Development of a microcontroller based, photovoltaic maximum power point tracking control system." *IEEE Trans. Power Electron.* 16, 46–54.
- [4]. Eftichios, K., Kostas, K., 2011. "Novel battery charging regulation system for photovoltaic applications." *IEE Proc., Electric Power Appl.* 151, 191–197.
- [5]. Enslin, J., Snyman, D., 1992. "Simplified feed-forward control of the maximum power point in PV installations." In: *IEEE Proceedings International Conference on, Industrial Electronics, Control, Instrumentation, and Automation*, pp. 548–553.
- [6]. Enslin, J., Wolf, M., Snyman, D., Swiegers, W., 1997. "Integrated photovoltaic maximum power point tracking converter." *IEEE Trans. Industr. Electron.* 44, 769–773.
- [7]. Esum, T., Chapman, P., 2007. "Comparison of photovoltaic array maximum power point tracking techniques." *IEEE Trans. Energy Convers.* 22, 439–449.
- [8]. Hirech, K., Melhaoui, M., Yaden, F., Baghaz, E., Kassmi, K., 2013. "Design and realization of an autonomous system equipped with a charge/discharge regulator and digital MPPT command." *Energy Proc.* 42, 503–512.
- [9]. Shaowu, L., Xianwen, G., Lina, W., Sanjun, L., 2013. "A novel maximum power point tracking control method with variable weather parameters for photovoltaic systems." *Sol. Energy* 97, 529–536.
- [10]. Villalva, M., Gazoli, J., Ruppert, E., 2009. "Analysis and simulation of the P&O MPPT algorithm using a linearized photovoltaic array model." In: *Tenth Brazilian Power Electronics Conference, COBEP. Bonito, Mato Grosso Do Sul, Brazil*.
- [11]. Villalva, M., De Siqueira, T., Ruppert, E., 2010. "Voltage regulation of photovoltaic arrays: small-signal analysis and control design." *IET Power Electron.* 3, 869–880.
- [12]. Chihchiang, H., Pi-Kuang, K., 2005. "Implementation of a stand alone photovoltaic lighting system with MPPT, battery charger and high brightness LEDs." In: *International Conference on IEEE Power Electronics and Drives Systems*, pp. 1601–1605.
- [13]. Desconzi, M., Beltrame, R., Rech, C., Schuch, L., Hey, H., 2010. "Photovoltaic standalone power generation system with multilevel inverter." In: *International Conference on Renewable Energies and Power Quality (ICREPQ), Las Palmas, Spain, April*.
- [14]. López, J., Seleme, I., Donoso, P., Morais, L., Cortizo, P., Severo, M., 2010. "Comparison of MPPT approaches in autonomous photovoltaic energy supply system using DSP." In: *IEEE International Conference on Industrial Technology (ICIT)*, pp. 1149–1154.
- [15]. Samuel, A., Torrico-Bascopé, R., Antunes, F., Mineiro, E., 2006. "Stand-alone photovoltaic system using an ups inverter and a microcontrolled battery charger based on a boost converter with a 3 state-commutation cell." In: *32nd Annual Conference on IEEE Industrial Electronics*, pp. 4381–4386.
- [16]. Venable, H.D., 1983. "The k-factor: a new mathematical tool for stability analysis and synthesis." In: *Proceedings of Powercon 10, Tenth National Solid-State Power Conversion Conference, San Diego, USA*.
- [17]. Erickson, R., Maksimovic, D., 2001. "Fundamentals of Power Electronics." *Kluwer Academic Publishers, Massachusetts, New York*, pp. 187–204.





**D. Montiel-Alvarez.** Estudió en la Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica Unidad Culhuacán (ESIME) del Instituto Politécnico, en la carrera de Ingeniería en Comunicaciones y Electrónica con especialidad en control. Actualmente es estudiante de la Maestría en Ciencias de Ingeniería en Sistemas Energéticos (misma unidad) del Instituto Politécnico Nacional en la Ciudad de México. Nació en la Ciudad de

México, México, del 1995. Interesado en la simulación de baterías y el control aplicado a estas.



**O. Flores-Acoltzi.** Nació en Tlaxcala, México en 1990. Obtuvo la licenciatura de Ingeniería en Comunicaciones y Electrónica y la Maestría en Ciencias de Ingeniería en Microelectrónica aplicada a la Electrónica de Potencia, en 2013 y 2015 respectivamente, en el Instituto Politécnico Nacional (IPN), Ciudad de México, México, donde trabaja actualmente. Desde 2015 forma parte del departamento de Ingeniería Electrónica. Sus

intereses de investigación incluyen convertidores cd-cd, alta densidad de potencia, microcontroladores y control digital aplicado a la electrónica de potencia.



**E. Brito-Brito.** Es Ingeniero en Comunicaciones y Electrónica por el Instituto Politécnico Nacional (IPN) en la Ciudad de México. Actualmente forma parte del departamento de Ingeniería en Comunicaciones y Electrónica en la misma institución. Sus áreas de investigación son en el desarrollo de sistemas de control aplicado a la instrumentación de procesos, la adquisición de datos por computadora y el control de máquinas eléctricas.



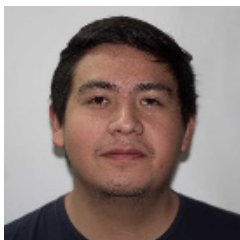
**R. Vázquez-Medina.** Nació en la Ciudad de México en 1966. Desde 1989, es Ingeniero Electrónico de la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM). En 1993, recibió el grado de Maestría en Ciencias sobre Ingeniería de Comunicaciones Eléctricas por el Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (IPN). En 2008, recibió el título de Doctor por la UAM. En 2011-2012, realizó una estancia de investigación en el Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) de la Universidad Nacional Autónoma de México

(UNAM) Campus Juriquilla. Actualmente es profesor en el Centro de Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA) Campus Querétaro en el IPN. De 2006 a 2015 fue profesor invitado en la Maestría en Seguridad de la Información del Centro de Estudios Superiores Navales, perteneciente a la Secretaría de Marina Armada de México. Es miembro del Consejo Editorial y Revisor de las revistas "IEEE Journal of Latin America" y "Energy": Ciencia, Tecnología y Gestión". Sus intereses de investigación incluyen los sistemas dinámicos, los sistemas bioinspirados, la criptografía caótica, la esteganografía, la forensia digital, la seguridad de la información, la sostenibilidad energética, las baterías y la captación de energía por medio del ruido ambiental.



**O. Jiménez-Ramírez.** Adscrito al Instituto Politécnico Nacional (IPN) en la Ciudad de México, actualmente profesor titular C, pertenece a la academia de control de la carrera de Ingeniería en Comunicaciones y Electrónica de la Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (ESIME) unidad Culhuacán. Además, es profesor de asignatura en la sección de posgrado en ESIME

Culhuacán. Estudio en la Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica Unidad Zacatenco obteniendo el título de Ingeniero en Comunicaciones y Electrónica en 1993. Estudio la Maestría en Ciencias en Ingeniería en Microelectrónica en ESIME Culhuacán (2002). El Doctorado en Comunicaciones y Electrónica en ESIME Culhuacán, obteniendo el grado en 2007. Las áreas de investigación son control para sistemas lineales y no lineales, modelos matemáticos de sistemas no lineales aplicados a baterías y simulación de estos. Profesor de tiempo completo en el Instituto Politécnico Nacional (ESIME UC) desde 1992. Profesor invitado en la Escuela Militar de Ingenieros en el periodo 2000- 2003. Perteneció a la sociedad Mexicana de Energía.



**M. E. Salas-Estada.** Pasante de Ingeniería en Comunicaciones y Electrónica con especialidad en Acústica del Instituto Politécnico Nacional en la Ciudad de México, México. Nació en la Ciudad de México, México, en 1997. Interesado en la investigación, diseño y construcción de dispositivos electrónicos y programación aplicada a la ingeniería. Formó parte del

programa de Movilidad Internacional del Instituto Politécnico Nacional en la Universidad Politécnica de Madrid en Madrid, España, en el año 2020, enfocando sus conocimientos al área de Acústica e Informática.





## Diseño, costos y suministro de la cadena de rastrojo de maíz para etanol celulósico en México

LUIS A. BECERRA-PÉREZ <sup>1,\*</sup>, MIGUEL Á. GASTÉLUM-DELGADO <sup>2</sup>, JOHN A. POSADA-DUQUE <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ciencias Económicas y Sociales, Universidad Autónoma de Sinaloa. Blvd. Universitarios y Av. de las Américas, Unidad 3 s/n, Ciudad Universitaria, Culiacán, Sinaloa, 80010, México.

<sup>2</sup> Facultad de Agronomía, Universidad Autónoma de Sinaloa. Km 17.5, Carretera Culiacán-Eldorado s/n, Culiacán, Sinaloa, 80000, México.

<sup>3</sup> Department of Biotechnology, Section Biotechnology and Society, Delft University of Technology. Van der Maasweg 9, 2629 HZ Delft, NL.

\* Autor de Correspondencia: Luis A. Becerra-Pérez (e-mail: [becerra@uas.edu.mx](mailto:becerra@uas.edu.mx)).

Se agradece el apoyo financiero al Fondo Sectorial Conacyt-Sener-Sustentabilidad Energética y a la Universidad Autónoma de Sinaloa (México) a través del proyecto 259930. Estos resultados son parte del proyecto posdoctoral "Cellulosic ethanol: economic analysis of alternative technologies for Mexico".

**RESUMEN** El mercado de residuos agrícolas en México está desintegrado y funciona de manera ineficiente en términos económicos. El aumento en los rendimientos de la agricultura de riego de las últimas décadas trajo aparejado una adición en los volúmenes de residuos producidos, los cuales están siendo desaprovechados. Aparte del *tradeoff* tradicional entre alimento animal e incorporación al suelo para controlar su calidad, pocas alternativas se han explorado en México para utilizar ese exceso de recursos, conduciendo al productor a deshacerse del mismo, ya sea incinerándolo *in situ* o, en el mejor de los casos, incorporándolo al suelo, lo que incrementa los costos económicos e impactos ambientales. Además, el efecto combinado de la forma tan dispersa como queda el rastrojo sobre el suelo después de extraer el producto y su baja intensidad energética, implica múltiples problemas logísticos para su cosecha, transporte y almacenaje. Por otra parte, la producción de etanol celulósico requiere del suministro confiable de residuos agrícolas suficientes y oportunos para garantizar la viabilidad económica de una biorefinería, por lo que es necesario desarrollar un mercado eficiente de este tipo de insumos. Aplicando la metodología de cadenas productivas y el análisis costo-beneficio, este artículo diseña la cadena de cosecha de rastrojo de maíz, para definir la logística de cada uno de sus eslabones y estima los costos de producción de la misma. Se obtiene el precio mínimo de venta del rastrojo de maíz (MCSSP, por sus siglas en inglés "*minimum corn stover selling price*") del comercializador de biomasa, que a su vez es la base para determinar el precio de compra por parte de la planta de etanol celulósico. Este artículo contribuye a la formación de un precio de mercado más transparente para

residuos agrícolas y a generar una mayor certidumbre en sus precios de compra-venta.

**PALABRAS CLAVE:** Residuos agrícolas; Etanol celulósico; Precio mínimo de venta de rastrojo de maíz.

**ABSTRACT** The Mexican market for agricultural residues is disaggregated, making it inefficient in economic terms. In the last decades, irrigated agriculture has led to both increased yields and, consequently, to additional volumes of residues being produced, which are wasted. Apart from their traditional *tradeoff* applications as animal feed or as materials to control soil quality, few alternatives have been explored in Mexico for their use; hence producers have been disposing of such residues by *in-situ* incineration or, at best, through their incorporation into the soil which increases economic costs and environmental impacts. Furthermore, the combined effect of disperse agricultural residues (after harvesting) and their low energy intensity results in multiple logistical challenges for their collection, transport and storage. On the other hand, the production of cellulosic ethanol requires a reliable supply of sufficient and timely agricultural wastes to secure the economic viability of a biorefinery, thus it is necessary to develop an efficient market for this type of resources. This article presents the design of a collection chain for corn stover through the application of the production chains methodology and the cost-benefit analysis, to both outline the required logistics of each step and estimate the collection costs. Hence, the minimum corn stover selling price (MCSSP) is obtained from the biomass trader, which in turn is the basis for determining the purchase price for the





cellulosic ethanol plant. This paper aims to contribute to the development of a more transparent market price for agricultural residues and also to help to gain a greater certainty in their purchase and sale prices.

**KEYWORDS:** Agricultural residues; Cellulosic ethanol; Minimum corn stover selling price.

## 1. INTRODUCCIÓN

La biomasa es el recurso renovable más abundante sobre la tierra y desde tiempos muy antiguos es usado como fuente de energía. El fuego, aunque descubierto desde inicios de la civilización, solo causó una verdadera revolución hasta que el hombre fue capaz de transformar la energía química contenida en la biomasa en calor y luz [1]. La historia de la humanidad está ligada a la energía y en la medida que la sociedad requería una mayor producción de bienes y servicios se fue transitando hacia nuevas fuentes energéticas, algunas veces por eficiencia y otras por disposición del recurso. Así, de la energía básica almacenada en la biomasa se pasó a la hidráulica, posteriormente al carbón (siglo XIX), petróleo y gas natural (siglo XX), incorporando en la década de 1950 la energía nuclear [2].

La siguiente gran transición energética (siglo XXI), tiene que ver con las energías renovables por dos razones fundamentales: el previsible agotamiento de las reservas de petróleo y el cambio climático global. Existe suficiente evidencia empírica de la vinculación entre consumo de energía fósil y los impactos ambientales, de tal forma que necesariamente el mundo tendrá que migrar a una matriz energética que sea económica, ambiental y socialmente viable. En ese contexto, las energías renovables en general y, la energía de la biomasa en particular, vuelve al escenario central, pero esta vez en una situación tecnológica y de desarrollo económico muy distinta.

Aunque existen diferentes clasificaciones de biomasa lignocelulósica (biocombustibles de segunda generación), para fines energéticos se puede dividir, por su origen, en primaria, secundaria y terciaria. La primaria, es la biomasa producida mediante el proceso de fotosíntesis, la cual incluye árboles, cultivos energéticos y residuos agrícolas y forestales; la biomasa secundaria son residuos agroindustriales (aserrín, bagazo de caña de azúcar, residuos de la industria tequilera, del café, del papel, etc.) y residuos de tratamientos biológicos (estiércol de origen animal, etc.); mientras la biomasa terciaria son residuos posconsumo, principalmente grasas animales, aceites vegetales usados y residuos urbanos y de la

construcción [3, 4]. En la biomasa terciaria, aunque no es propiamente un residuo, se incluyen también las algas como materia prima para biocombustibles de tercera generación.

Centrando nuestra atención en el tipo de biomasa primaria, específicamente la que es posible producir en tierras agrícolas y potencialmente convertir a etanol de segunda generación, ésta se clasifica en cultivos energéticos y residuos agrícolas [5]. La primera (cultivos energéticos), agrupa los cultivos herbáceos (miscanthus, caña energética, switchgrass, sorgo dulce, etc.) y leñosos (saúce, eucalipto, álamo, pino, etc.); mientras la segunda (residuos agrícolas), agrupa a todos los rastrojos/paja de los cultivos agrícolas (ver figura 1).

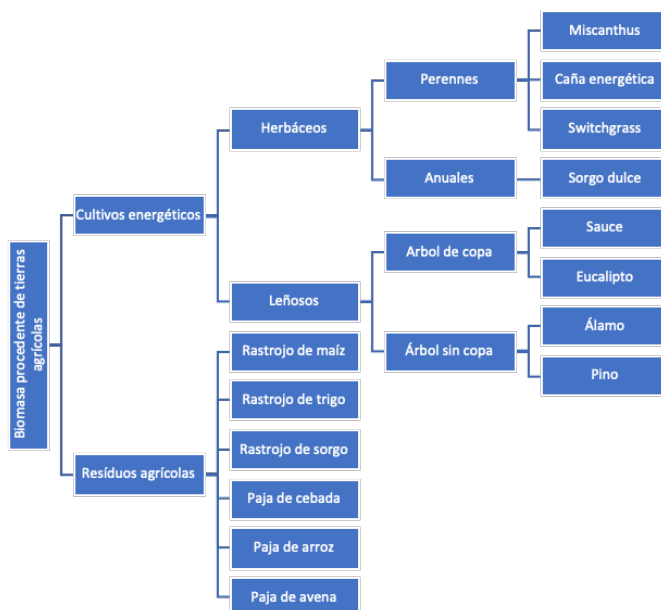


FIGURA 1. Clasificación de biomasa procedente de tierras agrícolas como insumo para etanol celulósico.

Fuente: adaptado de [5].

Respecto a los residuos agrícolas, existen diferentes estimaciones sobre su cantidad y disposición, dependiendo del método que se utilice de conteo y de los parámetros para su cálculo que incluyen: los rendimientos del cultivo, la logística de cosecha y el porcentaje de la disposición a vender por parte del agricultor. Por ejemplo, la referencia [6] estima residuos agrícolas globales de 3,700 millones de ton/año, de las cuales aproximadamente tres cuartas partes corresponden a maíz, arroz y trigo; mientras la referencia [7] estima 5,000 millones de ton/año, indicando que el mayor productor de residuos agrícolas es Asia (47%), seguido de América (29%), Europa (16%), África (6%) y Oceanía (2%).

Por volumen, los residuos agrícolas con mayor potencial para etanol celulósico son maíz, arroz, trigo y caña de azúcar [6].







Se estima que a nivel global al menos 1,000 millones de toneladas de residuos de maíz y 563 millones de residuos de caña de azúcar son generados cada año [7] de los cuales más del 50% son producidos en el Continente Americano.

En el caso de México, no obstante que existen varias estimaciones sobre el volumen de residuos agrícolas [8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17], todas discordantes entre sí, subsiste una escasez de información precisa sobre varios aspectos, incluyendo su ubicación geográfica, la logística de cosecha, los costos de producción y su real disposición.

Este estudio tiene como objetivo diseñar la cadena de rastrojo de maíz, mediante la estructuración y costeo de cada uno de sus eslabones, investigando directamente en campo la logística de cosecha y comercialización, estimando el precio mínimo de venta del rastrojo de maíz (MCSSP, por sus siglas en inglés “*minimum corn stover selling price*”) del comercializador mayorista de biomasa, que a la vez es la base para determinar el precio de compra del rastrojo por parte de la planta de etanol celulósico. Lo anterior, contribuye a la formación de precio de mercado y genera mayor certidumbre en la compra-venta de residuos agrícolas, dado que es una información que no existe o es muy escasa.

## 2. MARCO TEÓRICO

Partiendo de uno de los principios fundamentales de la economía, que establece que todos los recursos son escasos, los residuos agrícolas no son la excepción por lo que se debe evaluar el mejor uso alternativo de los mismos. Luego entonces, este tipo de residuos tiene “*tradeoffs*” dado que, aparte de poder ser convertido a etanol celulósico, tradicionalmente es utilizado en alimentación animal, o para generación eléctrica y/o calor en algunas industrias (caña de azúcar, pan, ladrillo, etc.), así como para su incorporación al subsuelo con fines de nutrición y evitar la erosión de la tierra. La importancia de cada uno de los usos alternativos depende del tipo de biomasa, densidad energética del residuo, concentración geográfica, costos de cosecha, marco legal (prohibición de incineración de biomasa), políticas institucionales y, en general, de la existencia de un mercado eficiente que permita la comercialización de los residuos agrícolas en un esquema de libre oferta y demanda.

Con el objetivo de explicar mejor los *tradeoffs* de los residuos agrícolas [18, 19, 20, 21, 22], presentamos a continuación un análisis económico que permite entender el costo de oportunidad de los residuos, siguiendo la lógica teórica de la referencia [23]. Para esto se asume que solo existen dos usos alternativos de la biomasa, utilizarla como alimento animal o como insumo de etanol celulósico.

En la figura 2 se representa en el eje de las ordenadas la utilidad que proporciona el rastrojo al usarlo como alimento animal (A), mientras que en el eje de las abscisas se muestra la utilidad de usarlo como insumo para etanol celulósico (E). En la figura se representan tres posibles escenarios (A, B y C), y se asume que la calidad de los residuos no cambia en el tiempo, al menos en el corto plazo.

En la figura 2, panel (a), curva convexa al origen, se representa el escenario A, el cual suponemos se desenvuelve en un ambiente de alta competencia por los residuos agrícolas, lo que implica la existencia de tasas de intercambio distintas, dependiendo del punto que se desee analizar. Por ejemplo, en el punto  $A_{3,1}$  el rastrojo representa una alta utilidad como alimento animal y una baja utilidad como insumo de etanol celulósico, semejante a una región ganadera donde se valora más esta actividad primaria; contrariamente el punto  $A_{1,3}$  representa una baja utilidad para alimento animal y una alta valoración del residuo para etanol, semejante a una región más industrializada y/o con baja actividad ganadera. Nótese que si partimos del punto  $A_{3,1}$  y el objetivo es producir una cierta cantidad de etanol (por ejemplo  $E_2$ ), se tiene que estar dispuesto a reducir el residuo que se destina para alimento animal en una cantidad de  $(A_3 - A_2)$  y aumentar el residuo que se destina para etanol en una cantidad de  $(E_2 - E_1)$ , lo que implica una tasa de intercambio de  $-(\Delta A / \Delta E)$  entre los dos usos alternativos del rastrojo.

En la figura 2, panel (a), curva lineal, se representa el escenario B, el cual supone unas condiciones de perfecta sustitución del rastrojo entre los dos usos alternativos. Digamos que el *tradeoff* es equivalente desde el punto de vista de la utilidad económica que genera la biomasa. Por ejemplo, si partimos del punto  $B_{3,2}$  en el cual el consumo de residuos agrícolas como alimento animal produce la utilidad  $A_3$ , y el objetivo es producir una cierta cantidad de etanol ( $E_3$ ), tendremos que sacrificar rastrojo como alimento animal en una cantidad de  $(A_3 - A_2)$  y aumentar rastrojo para uso etanol en una cantidad de  $(E_3 - E_2)$ , lo que implica un volumen de la misma cuantía, expresado en una tasa de intercambio de  $-(A_3 - A_2) / (E_3 - E_2) = -1$  (perfecta sustitución).

En la figura 2, panel (a), curva cóncava al origen, se representa el escenario C, el cual caracteriza unas condiciones de complementariedad económica entre los dos usos alternativos del residuo agrícola. Podría pensarse en puntos de consumo por debajo del nivel óptimo, tanto para alimento animal como para etanol celulósico; o bien, en puntos donde existe un exceso de consumo en uno de los usos, de tal forma que, al reducir el consumo en dicho uso, se incrementa más que proporcional la utilidad en el uso alternativo. Por ejemplo, transitar del punto  $C_{4,2}$  al  $C_{3,3}$  implica reducir la utilidad del rastrojo destinado a alimento animal en la cantidad de  $(A_4 -$







$A_3$ ) y aumentar la utilidad del rastrojo destinado a etanol en la cantidad de  $(E_3 - E_2)$ , siendo evidentemente mayor la utilidad ganada en etanol celulósico (E) que la utilidad perdida en alimento animal (A), con lo cual existe un beneficio económico neto para la sociedad.

La figura 2, panel (b), muestra las rutas alternativas que se pueden seguir si la región se encuentra en un escenario como A (curva convexa al origen) y en un punto como  $A_{t,t}$  desde el cual se desea avanzar hacia un punto óptimo (escenario C, punto  $C_{t+1,t+1}$ ). Una posibilidad es transitar por la ruta  $R_1$ , pasando primero por el escenario B y el punto  $B_{t,t+1}$ , para luego dirigirse al punto óptimo. Otra posibilidad es moverse por la ruta  $R_2$ , pasando primero por el escenario B y el punto  $B_{t+1,t}$  para luego avanzar hacia el punto óptimo. Desde luego, la sociedad, a través de la suma de decisiones individuales de los agentes económicos, puede moverse por “n” cantidad de rutas, técnicamente demarcadas por el área del rectángulo central de la figura 2, panel (b).

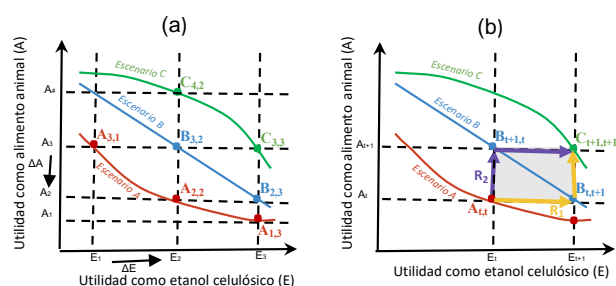


FIGURA 2. Panel (a), *tradeoffs* de los residuos agrícolas entre utilidad como alimento animal y utilidad como etanol celulósico con tres posibles escenarios (A, B y C). Panel (b), *tradeoffs* de los residuos agrícolas en el escenario A (punto  $A_{t,t}$ ) y rutas alternativas ( $R_1$  y  $R_2$ ) para pasar al punto óptimo ( $C_{t+1,t+1}$ ).

Fuente: adaptado de [23].

Hasta la fecha, el mayor uso de los rastrojos agrícolas en México (sin incluir los residuos agroindustriales) es para alimento animal [10, 11], además también son escasamente usados para calefacción y como combustible en algunas industrias artesanales, sobre todo en el centro del país. En el caso de alimento animal, se ha encontrado que aproximadamente entre el 15% y 25% tiene ese destino [10], mientras que el resto es simplemente dejado en el campo para su posterior incorporación al suelo o bien es incinerado *in situ* con las negativas consecuencias ambientales que ello implica. En general, el destino que tienen los residuos agrícolas depende en gran medida de las prácticas del agricultor, de las

labores culturales de la región, del tipo de agricultura (riego o temporal), de la técnica de cultivo utilizada (labranza de conservación o sistema tradicional), de si el agricultor tiene ganado, de la existencia de un mercado de residuos agrícolas, entre otras.

Al respecto, la referencia [10] estimó para la región central de México que los productores de maíz-grano, sorgo-grano, trigo y cebada dejan más del 50% de los residuos sobre el lugar de cultivo, usando solo un 24% para alimento animal, mientras un 20% es incinerado. En la investigación de campo que se llevó a cabo para este artículo, se encontró que solo el 15% en promedio de los residuos de maíz en el estado de Sinaloa (agricultura de riego) son destinados para alimento animal, el 7% es incinerado y más del 60% es dejado sobre el suelo cultivado.

Asumiendo que en México el uso principal de los rastrojos es alimento animal, e incluyendo solo cultivos forrajeros y residuos de maíz, se estima un promedio de 1.6 unidades de forraje por cabeza de ganado, lo que significa que quedan residuos agrícolas sobre el suelo mexicano que pueden ser utilizados para bioenergía sin comprometer la alimentación animal [10, 14].

Desde una perspectiva puramente económica, la maximización de la utilidad de los residuos agrícolas depende de las preferencias del agricultor (propietario de la biomasa), del costo-beneficio de la cosecha del rastrojo, de los riesgos percibidos por los rendimientos agrícolas futuros, de las limitaciones impuestas por factores endógenos (capital, maquinaria, logística de cosecha, etc.) y exógenos (precios) [23].

### 3. METODOLOGÍA

México cuenta con una frontera agrícola de 24.6 millones de ha (hectáreas), de las cuales en el año agrícola 2020 sembró un total de 21.68 millones de ha, 72% en sistema temporal y 28% en sistema de riego [24]. Los 10 principales cultivos que representan el 80% de la superficie total sembrada son: maíz-grano (34%), pastos y praderas (13%), frijol (8%), sorgo-grano (7%), caña de azúcar (4%), café cereza (3%), avena forrajera (3%), maíz forrajero (3%), trigo-grano (3%) y naranja (2%) [25]. De los cultivos anteriores, los más atractivos para etanol celulósico por volumen y características de sus residuos son: maíz-grano, sorgo-grano, caña de azúcar y trigo grano, sobresaliendo el primero con una superficie sembrada que superó los 7.4 millones de ha.

Evaluar la disposición de los residuos agrícolas en México con fines de biocombustibles implica adentrarse en su ubicación geográfica y en la determinación del volumen disponible neto





que garantice un abasto suficiente y oportuno en el radio de influencia de una planta de etanol (aproximadamente 80 Km). En ese sentido, primero determinamos las regiones agrícolas de México con mayor potencial aplicando los tres criterios siguientes:

- Excluir la superficie agrícola de temporal, dada su alta dependencia de las condiciones climáticas, lo que genera incertidumbre respecto a la producción de rastrojo; además, gran parte de ese tipo de agricultura es de autoconsumo, o bien, el agricultor también realiza actividades ganaderas, lo que hace muy improbable que decida vender sus residuos agrícolas.
- Incluir solo los estados del país con una superficie sembrada de riego promedio (2016-2020) mayor a 100 mil ha.
- Que el conjunto de las regiones seleccionadas representara, al menos, el 80% de la superficie total sembrada de riego en México.

El resultado de lo anterior se muestra en la tabla 1. Se definieron 12 regiones agrícolas de México, las cuales representan el 83% de la superficie sembrada de riego y el 66% del PIB primario. Nótese dos cosas: 1) las tres primeras regiones (Sinaloa, Sonora y Guanajuato) constituyen más del 40% de la superficie sembrada de riego, por lo que seguramente concentran el mayor volumen de residuos agrícolas; 2) en ocho de las 12 regiones agrícolas determinadas, el cultivo predominante es el maíz-grano.

TABLA 1. Estados agrícolas de México, según superficie sembrada (riego) y PIB primario

Rank	Estado	Área promedio 2016-2020 (ha)	Participación nacional (%)	PIB primario (participación nacional, 2019)	Principales cultivos
1	Sinaloa	853,476	20.1%	8.0%	maíz grano (65%), frijol (10%)
2	Sonora	479,912	11.3%	6.3%	trigo grano (53%), maíz grano (12%)
3	Guanajuato	431,902	10.2%	4.6%	maíz grano (31%), sorgo grano (21%)
4	Chihuahua	364,679	8.6%	6.5%	maíz grano (36%), algodón hueso (29%)
5	Tamaulipas	341,470	8.0%	2.4%	sorgo grano (63%), maíz grano (28%)
6	Michoacán	255,827	6.0%	10.4%	maíz grano (50%), trigo grano (17%)
7	Jalisco	168,604	4.0%	13.3%	maíz forrajero (27%), maíz grano (25%)
8	Zacatecas	135,233	3.2%	2.2%	maíz grano (22%), chile seco (21%)
9	Durango	127,523	3.0%	3.0%	maíz forrajero (34%), maíz grano (23%)
10	Puebla	127,404	3.0%	3.5%	maíz grano (36%), elote (13%)
11	México	124,149	2.9%	3.1%	maíz grano (63%), avena forrajera (13%)
12	B. C.	121,135	2.9%	2.8%	trigo grano (38%), algodón hueso (19%)
13	Resto	717,497	16.9%	34%	
	Total	4,248,810	100.0%	100%	

Fuente: elaboración propia con datos de [25 y 26].

Luego de definir que el maíz-grano es el cultivo principal en las regiones agrícolas de México, se procedió a determinar su ubicación geográfica. La tabla 2 presenta los 6 estados que

concentran el 80% del cultivo, observándose que solo una región (Sinaloa) participa con el 46% de la superficie sembrada total de maíz-grano (riego), con una producción superior a 6 millones de toneladas anualmente.

Lo precedente muestra que, de iniciar la producción de etanol celulósico en México, el rastrojo de maíz-grano es una buena opción y el estado de Sinaloa es la ubicación más adecuada por disponer en cantidad suficiente de este tipo de biomasa. Otros estudios también han encontrado que Sinaloa es el estado más idónea para establecer posibles plantas etanol a partir del rastrojo de maíz [16, 17].

En este sentido, la referencia [14] estima que el volumen disponible neto de rastrojo de maíz en Sinaloa como insumo para etanol celulósico es de 1.3 millones de toneladas/año, ubicando dos zonas altamente productoras: a) Valle de Culiacán-Navolato y b) Valle de Guasave-Los Mochis. Según estas estimaciones, el volumen de rastrojo de maíz en esas zonas es suficiente para producir 88.7 millones de galones/año de etanol proyectando la posibilidad de establecer dos biorefinerías (una en cada zona), lo que abastecería, al menos, el 20% de la demanda potencial de etanol en México. Por su parte la referencia [16] identifica, específicamente a partir del rastrojo de maíz, 11 localidades a nivel nacional que pueden abastecer una planta de etanol, de las cuales 6 están en Sinaloa, con un potencial de etanol de 260 millones de litros por año. Por otro lado, [17] ubica 8 municipios a nivel nacional que concentran la mayor cantidad de biomasa agrícola disponible para etanol celulósico, de los cuales 4 municipios están en Sinaloa (maíz), uno en Baja California (trigo) y 3 en Tamaulipas (sorgo). Debemos aclarar que la cantidad de biomasa disponible (nacional, estatal y municipal) varía según la metodología de estimación aplicada, los ciclos agrícolas incluidos (Primavera-Verano y Otoño-Invierno), el sistema hídrico, el índice de residuos del cultivo (CRI, por sus siglas en inglés "*Crop Residue Index*"), los tipos de residuos (primarios, secundarios y terciarios), el período de estimación, la tasa de remoción de residuos, las prácticas del agricultor, etc. No obstante, la mayoría de los cálculos determinan que tres cultivos producen más del 87% de los residuos en México: maíz (43%), sorgo (26%) y caña de azúcar (18%), destacando Sinaloa, Tamaulipas y Veracruz, respectivamente [17].

De lo anterior se deduce la importancia de definir y analizar la logística de cosecha de rastrojo de maíz, determinar sus costos y fomentar el desarrollo de un mercado de residuos agrícolas en esta región de México.



TABLA 2. Ubicación geográfica de la producción de maíz grano (riego) y consecuentemente rastrojo de maíz (año agrícola 2020)

Rank	Estado	Producción grano (ton)	Participación nacional	Participación acumulada
1	Sinaloa	6,204,815	46%	46%
2	Guanajuato	1,380,260	10%	56%
3	Chihuahua	1,226,803	9%	65%
4	Michoacán	930,624	7%	72%
5	Sonora	633,971	4%	76%
6	Tamaulipas	520,807	4%	80%
	Resto	2,668,827	20%	100%
	Total	13,566,107		

Fuente: elaboración propia con datos de [25].

Para el diseño logístico de cosecha de rastrojo de maíz se siguió una metodología de cadena productiva, definiendo secuencialmente cada uno de los eslabones que la componen desde una óptica del comercializador mayorista [27]. Este agente económico, que puede ser un agricultor o no, y funciona como la empresa que hace posible que el rastrojo se transfiera del agricultor (propietario original) al ganadero (uso como alimento animal) o a la biorefinería (uso como insumo de etanol celulósico). En esa transferencia, el comercializador le agrega valor al rastrojo por lo que su actividad económica se analizó con la metodología de costo-beneficio, estimando un costo total que equivale al precio mínimo de venta del rastrojo de maíz (MCSSP, por sus siglas en inglés “*minimum corn stover selling price*”), que a la vez es la base para determinar el precio de compra por parte de la biorefinería, sumándole un margen promedio de ganancia.

Cuatro comercializadores (mayoristas) y expertos en la logística del rastrojo de maíz fueron entrevistados directamente con cuestionarios semiestructurados. Estos mayoristas en conjunto representan el mayor porcentaje de rastrojo cosechado y vendido en la región como alimento para ganado, dado que el uso alternativo de etanol celulósico, por ahora, es inexistente. El área de estudio fue en el valle de Culiacán-Navolato, Sinaloa, México, una zona de agricultura comercial, de riego e intensiva en siembra de maíz-grano. La información fue levantada en el año 2020 y se costó mediante métodos contables para cada uno de los eslabones de la cadena a precios corrientes, asumiendo un área de cosecha de 1000 ha, con 4.5 ton/ha de rastrojo efectivamente empacadas, a una tasa de interés del 16% y un tipo de cambio de 20 pesos por dólar (USD).

Se incluyeron todas las actividades del comercializador de rastrojo de maíz y la información fue validada directamente en campo y mediante cotizaciones de casas comerciales, distribuidores de maquinaria, compañías transportistas de carga y de empresas aseguradoras. Se visitaron diferentes predios en el momento de la cosecha (abril-junio) y se

estimaron los rendimientos de rastrojo de maíz por hectárea y se verificó *in situ* la logística. El rastrojo de maíz queda esparcido en el campo donde se cosecha el grano, requiriéndose una serie de labores para poder preparar y empacar dicho rastrojo (desvarado, hilerado, empacado), para posteriormente ser trasladado al área de almacén o al lugar indicado por el cliente que lo adquiere. Existen dos tamaños de pacas, una denominada “gigante”, de aproximadamente 500 kg en forma rectangular (también puede ser en forma redonda), y una llamada “chica”, de aproximadamente 20 kg en forma rectangular. En este estudio se investigó y costó el primer tipo de paca. No obstante que el tamaño y forma de la paca tiene implicaciones en la logística de cosecha y transporte, pierde sentido cuando se convierte a valor monetario, dado que los costos se presentan también en forma unitaria por ton y por hectárea.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 3 muestra el esquema de la cadena de cosecha de rastrojo de maíz para etanol celulósico que se diseñó como resultado de la investigación y, acto seguido, se describe en qué consiste cada uno de los eslabones. Posteriormente se analiza a detalle el eslabón de nutrientes, por considerarlo un punto central en la sustentabilidad de la cosecha de residuos agrícolas. Subsecuentemente se presenta la estimación de costos de rastrojo de maíz y el MCSSP para el área de estudio.

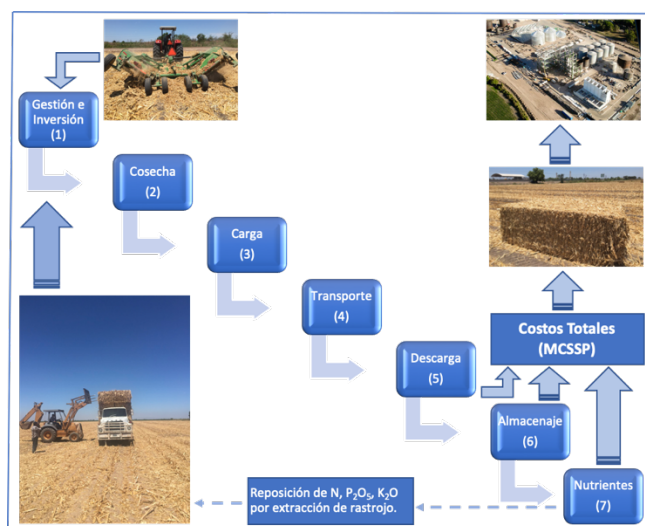


FIGURA 3. Cadena de cosecha de rastrojo de maíz para etanol celulósico en México. Se compone de siete eslabones y tres posibles salidas para formar el MCSSP.

Fuente: elaboración propia (2021).



**Gestión e Inversión (1):** es el trabajo logístico del comercializador (que puede ser agricultor o no) de residuos agrícolas por concepto de búsqueda, reserva y adquisición de rastrojo en campo, generalmente antes de que el agricultor coseche, así como la realización de la inversión en maquinaria y equipo de cosecha (tractores, empacadoras, desvaradoras, rastrillos, remolques, etc.). El costo de capital de maquinaria y equipo, aunque es adquirido en este eslabón, es contabilizado y depreciado en el siguiente (cosecha). Se incluye también la gestión de proveedores de insumos requeridos (combustibles, hilo, refacciones, etc.) y la coordinación de cualquier otra actividad durante el período de pre-cosecha y planeación. Si el propio agricultor es quien cosecha y comercializa su rastrojo y, suponiendo que no realiza ninguna inversión en equipo (arriendo equipo de cosecha), el único costo en este eslabón de la cadena será su costo de oportunidad, el cual es igual al precio que pudo haber vendido el residuo agrícola, justamente como queda después de cosechar el grano. En nuestro caso, suponemos que el comercializador de rastrojo es un agente económico distinto al agricultor, que realiza su actividad al mayoreo y con fines de lucro.

**Cosecha (2):** es el trabajo correspondiente a las diferentes actividades logísticas requeridas para la cosecha de rastrojo. Este eslabón inicia después de que el agricultor cosecha el grano y termina cuando las pacas están hechas, pero aún esparcidas sobre el campo agrícola, justo como salieron de la empacadora. En términos contables, aquí se incluye el costo de capital y financiero del equipo de cosecha.

**Carga (3):** es el trabajo por las actividades logísticas de cargar pacas y disponerlas sobre el camión o remolque en el que serán transportadas para entregar al cliente final o para llevarlas al almacén propio del comercializador de rastrojo. Este eslabón de la cadena sucede en el campo de cosecha de rastrojo. No incluye el costo de transporte, ni el descenso de pacas.

**Transporte (4):** son las actividades logísticas de transportar el rastrojo desde el lugar donde fue cosechado al punto destino, que puede ser el indicado por el cliente o el área destinada como almacén por parte del comercializador. Este eslabón de la cadena puede ser realizado por el propio comercializador o puede ser completamente subcontratado. En caso que sea subcontratado (80% de casos), el único costo de este eslabón es el pago del servicio al transportista.

**Descarga (5):** es la logística correspondiente a la descarga de pacas en el punto destino. Incluye bajar las pacas del camión o remolque y estibarlas piramidalmente. El método de acomodo de pacas puede afectar los costos de este eslabón de la cadena y provocar variaciones en la tasa de pérdidas de biomasa. Generalmente no se estiba sobre una base construida con tal propósito, en su lugar únicamente se limpia el área y/o se utiliza algún material (lona) que reduzca pérdidas por

descomposición de biomasa. Este eslabón sucede en el lugar indicado por el cliente final o en el área destinada como almacén por parte del comercializador. No incluye el costo del ascenso y el transporte de pacas, éstos costos ya se encuentran en eslabones previos (3 y 4) de la cadena. Usualmente este trabajo es subcontratado por el comercializador.

**Almacenaje (6):** son los costos exclusivos por mantener almacenado de forma segura y con las menores pérdidas posibles el rastrojo. El tiempo de almacenamiento, así como el precio de renta o el costo de oportunidad de la tierra/espacio donde se almacena, su vigilancia, seguros y demás cuidados aumentan el costo en este eslabón de la cadena. Si el rastrojo es entregado al cliente final, enviándolo directamente desde el lugar de cosecha, este costo es cero. Por lo anterior, el comercializador busca el mínimo stock posible, el cual fue estimado, según la práctica, en un porcentaje no mayor al 10% del volumen cosechado.

**Nutrientes (7):** son los costos por reposición de nutrientes que deben ser aplicados a la tierra donde se cosechó el rastrojo para que esta actividad sea sustentable y no provoque efectos negativos sobre el suelo y los rendimientos de los cultivos subsecuentes. Para evitar este problema, en la literatura no existe un consenso sobre la tasa de residuos a extraer, por ejemplo en [16] se aplica un 70% y 100% para rastrojo y olote de maíz respectivamente, 70%-90% para paja de trigo, 70% y 100% para paja y bagazo de caña de azúcar respectivamente; mientras la referencia [17] aplica 40% para todos los residuos agrícolas de México. A nivel internacional otros estudios [28, 29, 30, 31, 32] ubican la tasa de remoción de residuos agrícolas entre 30% y 50%. En los cálculos de este artículo, aplicamos la tasa de remoción de residuos encontrada en la investigación de campo, que se aproxima al 40% de los residuos totales que quedan después de levantar la cosecha. Cuando el comercializador de residuos agrícolas es distinto al agricultor, en el corto plazo, no tiene interés económico en reponer nutrientes a la tierra por la extracción de rastrojo, no obstante, éstos deben ser considerados en los costos de producción para que la actividad sea sustentable en el largo plazo.

**Costos Totales:** son los costos totales sumando los siete eslabones de la cadena de cosecha de rastrojo de maíz. Cuando el comercializador de rastrojo es una persona distinta al agricultor (la investigación encontró que generalmente así es) el eslabón nutrientes tiene el valor de cero, dado que este agente no tiene incentivo económico o legal para cubrir dicho costo en el corto plazo, aunque sí debe ser considerado para hacer esta actividad sustentable en el largo plazo. Desde el punto de vista de los costos, lo anterior provoca que la cadena productiva en la práctica termine en el eslabón almacenaje, subestimando su costo real. El costo total de rastrojo (\$/ton, \$/paca, \$/ha) lo denominamos MCSSP, el cual es el precio







mínimo de venta del rastrojo en el mercado por parte del comercializador. Si la planta de etanol celulósico es quien cosecha el rastrojo, el MCSSP sería su precio de compra de materia prima, de lo contrario, la planta tendría que agregar en su presupuesto anual el margen de ganancia del comercializador, el cual es aproximadamente el 40%.

Al extraer residuos agrícolas del área de cultivo se están extrayendo también nutrientes que en un sistema natural se incorporarían al suelo mediante los procesos biológicos de mineralización y humificación de la biomasa. En el caso del maíz, los tres principales nutrientes más utilizados son nitrógeno (N), fósforo ( $P_2O_5$ ) y potasio ( $K_2O$ ), independientemente de la fuente que se use. No obstante que las cantidades correctas a suministrar de nutrientes dependen de un análisis de suelo (laboratorio), en la zona estudiada (Sinaloa) el agricultor aplica para maíz de riego la cantidad promedio de 320 unidades de N, 52 unidades de  $P_2O_5$  y 30 unidades de  $K_2O$ .

En la investigación de campo realizada no se encontró evidencia de que se esté llevando a cabo el remplazo de nutrientes como consecuencia de la cosecha de rastrojo de maíz. Sin embargo, es una práctica agrícola común agregar nutrientes al nuevo cultivo de maíz independientemente de si se extrajo rastrojo del cultivo previo. Por lo tanto, hemos decidido incluir estos costos de remplazo ya que, en un escenario de cosecha de rastrojo generalizado, como el que habría en caso de producir etanol, se tendrían que aplicar nutrientes a la tierra para que esta actividad sea sustentable en el largo plazo.

Diversos estudios han analizado los métodos de cosecha para disminuir la extracción de ciertas partes del rastrojo mientras se aumentan otras; el objetivo es retirar la menor cantidad posible de nutrientes de la tierra con el propósito de hacer esta actividad más sustentable y disminuir los costos de reposición de esos nutrientes. Por ejemplo [30, 33, 34, 35, 36], han comprobado los beneficios de aumentar la extracción de olote, cáscara y hojas, y disminuir la remoción de tallo, dada la relación carbono-nitrógeno que contiene éste último. Lo anterior ayuda a disminuir el problema conocido como inmovilización de nitrógeno y conduce a una reducción aproximada del 13% en los requerimientos de nitrógeno en el siguiente cultivo.

El proceso natural de secado de la planta de maíz inicia de arriba hacia abajo, provocando que los minerales tiendan a concentrarse en la parte baja de la planta [29], además la relación carbono-nitrógeno en la parte baja de la planta es menor por lo que el proceso de degradación de biomasa inmoviliza menos nitrógeno de la tierra, quedando éste disponible para ser usado en el desarrollo de la nueva planta. Así entonces, dejar los tallos de la planta sería más beneficioso

para el nuevo cultivo de maíz que dejar otras partes del rastrojo.

El problema de inmovilización de nitrógeno sucede cuando los residuos en descomposición tienen una relación carbono-nitrógeno mayor a 24:1 [37]. La relación carbono-nitrógeno reportada en la literatura es: tallo 60-70:1; olote 60-125:1; hojas y cáscaras 40-50:1 [29, 30, 37]. De esta forma, al retirar más olote estamos retirando más carbono, lo que implica una demanda menor de nitrógeno orgánico por parte de los microorganismos encargados del proceso de descomposición de rastrojo, quedando éste disponible en la tierra. Una paca tradicional (gigante) contiene aproximadamente 30%-35% de tallo, mientras que con los nuevos métodos de cosecha de rastrojo, esa cantidad puede disminuir 15%-20%, mientras la cantidad de olote y cáscara puede aumentar 24%; lo anterior permite disminuir el problema de inmovilización de nitrógeno y reduce los costos de remplazo de nutrientes por cosecha de rastrojo [29, 34].

Los costos estimados para cada uno de los eslabones en forma cronológica se presentan en las tablas 3-9. Posteriormente los costos totales estimados son exhibidos en las tablas 10-11 y en las figuras 4-5.

TABLA 3. Costos del eslabón 1 (MXN pesos) de la cadena de cosecha de rastrojo de maíz.

COSTOS DE GESTION			
CONCEPTO	MXN \$/ton	MXN \$/paca	MXN \$/ha
<b>COMBUSTIBLE</b>	5.24	2.62	23.58
Gasolina gerente	5.24	2.62	23.58
<b>MANO DE OBRA</b>	8.67	4.33	39.00
Salario gerente	6.67	3.33	30.00
Salario auxiliar de gerente	2.00	1.00	9.00
<b>COMPRA RASTROJO</b>	44.44	22.22	200.00
Compra rastrojo	44.44	22.22	200.00
<b>OTROS</b>	1.91	0.96	8.60
Depreciación pick-up gerente	1.78	0.89	8.00
Comunicación	0.13	0.07	0.60
Otros	0.00	0.00	0.00
<b>TOTAL</b>	60.26	30.13	271.18

Fuente: elaboración propia (2021).







TABLA 4. Costos del eslabón 2 (MXN pesos) de la cadena de cosecha de rastrojo de maíz.

COSTOS DE COSECHA			
CONCEPTO	MXN \$/ton	MXN \$/paca	MXN \$/ha
<b>COMBUSTIBLE</b>	<b>48.48</b>	<b>24.24</b>	<b>218.14</b>
Tractor-Desvaradora	17.72	8.86	79.73
Tractor-Rastrillo	8.61	4.31	38.76
Tractor-Empacadora	22.15	11.07	99.66
<b>MANO DE OBRA</b>	<b>6.67</b>	<b>3.33</b>	<b>30.00</b>
Tractor-Trituradora	2.67	1.33	12.00
Tractor-Rastrillo	2.22	1.11	10.00
Tractor-Empacadora	1.78	0.89	8.00
<b>MAQUINARIA</b>	<b>137.24</b>	<b>68.62</b>	<b>617.60</b>
Mantenimiento tractor-desvaradora	3.33	1.67	15.00
Mantenimiento tractor-rastrillo	2.44	1.22	11.00
Mantenimiento tractor-empacadora	5.11	2.56	23.00
Costo de capital, tractor 1	9.46	4.73	42.58
Costo de capital, tractor 2	14.96	7.48	67.34
Costo de capital, tractor 3	32.77	16.39	147.47
Costo de capital, desvaradora	12.23	6.11	55.02
Costo de capital, rastrillo	5.45	2.72	24.50
Costo de capital, empacadora	51.48	25.74	231.68
<b>OTROS</b>	<b>32.00</b>	<b>16.00</b>	<b>144.00</b>
Hilo	31.63	15.82	142.35
Probeta	0.37	0.18	1.66
Otros	0.00	0.00	0.00
<b>TOTAL</b>	<b>224.39</b>	<b>112.19</b>	<b>1,009.75</b>

Fuente: elaboración propia (2021).

TABLA 5. Costos del eslabón 3 (MXN pesos) de la cadena de cosecha de rastrojo de maíz.

COSTOS DE CARGA			
CONCEPTO	MXN \$/ton	MXN \$/paca	MXN \$/ha
<b>COMBUSTIBLE</b>	<b>6.64</b>	<b>3.32</b>	<b>29.90</b>
Montacarga	6.64	3.32	29.90
<b>MANO DE OBRA</b>	<b>2.67</b>	<b>1.33</b>	<b>12.00</b>
Montacarga	2.67	1.33	12.00
<b>MAQUINARIA</b>	<b>8.62</b>	<b>4.31</b>	<b>38.79</b>
Mantenimiento montacarga	0.67	0.33	3.00
Costo de capital, montacarga	7.95	3.98	35.79
Otros	0.00	0.00	0.00
<b>TOTAL</b>	<b>17.93</b>	<b>\$8.97</b>	<b>80.69</b>

Fuente: elaboración propia (2021).

TABLA 6. Costos del eslabón 4 (MXN pesos) de la cadena de cosecha de rastrojo de maíz.

COSTOS DE TRANSPORTE			
Concepto	MXN \$/ton	MXN \$/paca	MXN \$/ha
Costo de flete 1 (radio 40 km)	150.26	75.13	676.19
Costo de flete 2 (radio 80 km)	241.27	120.63	1,085.71
<b>Promedio</b>	<b>195.77</b>	<b>97.88</b>	<b>880.95</b>

Fuente: elaboración propia (2021).

TABLA 7. Costos del eslabón 5 (MXN pesos) de la cadena de cosecha de rastrojo de maíz.

COSTOS DE DESCARGA			
CONCEPTO	MXN \$/ton	MXN \$/paca	MXN \$/ha
<b>MANO DE OBRA</b>	<b>40.00</b>	<b>20.00</b>	<b>180.00</b>
Descarga de pacas (maquila, incluye estiba)	40.00	20.00	180.00
<b>OTROS</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>
Otros	0.00	0.00	0.00
<b>TOTAL</b>	<b>40.00</b>	<b>20.00</b>	<b>180.00</b>

Fuente: elaboración propia (2021).

TABLA 8. Costos del eslabón 6 (MXN pesos) de la cadena de cosecha de rastrojo de maíz.

COSTOS DE ALMACENAJE			
CONCEPTO	MXN \$/ton	MXN \$/paca	MXN \$/ha
<b>MANO DE OBRA</b>	<b>19.20</b>	<b>9.60</b>	<b>86.40</b>
Instalar lonas	1.20	0.60	5.40
Vigilancia	18.00	9.00	81.00
<b>OTROS</b>	<b>34.20</b>	<b>17.10</b>	<b>153.90</b>
Renta tierra/espacio	4.00	2.00	18.00
Lonas	16.20	8.10	72.90
Pérdida por almacenamiento	14.00	7.00	63.00
Otros	0.00	0.00	0.00
<b>TOTAL</b>	<b>53.40</b>	<b>26.70</b>	<b>240.30</b>

Fuente: elaboración propia (2021).

TABLA 9. Costos del eslabón 7 (MXN pesos) de la cadena de cosecha de rastrojo de maíz.

COSTOS DE NUTRIENTES			
CONCEPTO	MXN \$/ton	MXN \$/paca	MXN \$/ha
<b>NUTRIENTES<sup>a</sup></b>			
Nitrógeno (N)	142.39	71.20	640.78
Fósforo (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	77.92	38.96	350.63
Potasio (K <sub>2</sub> O)	185.80	92.90	836.09
<b>TOTAL</b>	<b>406.11</b>	<b>203.05</b>	<b>1,827.49</b>

<sup>a</sup> Se estimaron 7.7 kg/ton de N, 3.3 kg/ton de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y 13.5 kg/ton de K<sub>2</sub>O. Fuente: elaboración propia (2021).





La logística de cosecha de rastrojo de maíz permite que el MCSSP pueda ser determinado desde tres eslabones distintos (eslabones 5, 6 y 7) ( ver figura 3).

Cada precio se va incrementando (o decreciendo, dependiendo de dónde se inicie el análisis) al ir agregando (o restando) los costos de cada eslabón. Sumando el costo de los siete eslabones de la cadena de cosecha de rastrojo de maíz y, bajo las consideraciones aquí expuestas, el MCSSP fue calculado en \$997.86 MXN pesos/ton, \$498.93 MXN pesos/paca (500 kg) y \$4,490.36 MXN pesos/ha. Estas mismas estimaciones sin incluir la reposición de nutrientes (eslabón 7, como sucede en la práctica) se reducen a: \$591.75 MXN pesos/ton, \$295.88 pesos/paca (500 kg) y \$2,662.87 MXN pesos/ha. Otro escenario que disminuye aún más los costos para el comercializador y que sucede en un alto porcentaje (90%), es la entrega directa del rastrojo desde el campo (parcela de cosecha) al cliente final, por lo que el eslabón almacenaje (6) puede ser eliminado de los costos. En este caso, los costos disminuyen a: \$538.35 MXN pesos/ton, \$269.18 MXN pesos/paca y \$2,422.57 MXN pesos/ha (para todos los casos, se recomienda al lector, ver las tablas y figuras referidas). El escenario que se adopte (incluyendo 5, 6 o 7 eslabones) depende de las prácticas de cosecha de cada región.

Por ejemplo, la experiencia de la planta de etanol celulósico de POET-DSM en Estados Unidos, que utiliza como insumo rastrojo de maíz, es no pagar almacenaje (eslabón 6) pero si pagar reposición de nutrientes (eslabón 7). También hay que recordar que al MCSSP, a efecto de convertirlo en precio de compra por parte de la biorefinería, habría que agregar un margen de ganancia del comercializador de rastrojo, que en la región es de aproximadamente 40%.

TABLA 10. Costos totales (MXN pesos) de la cadena de cosecha de rastrojo de maíz.

COSTOS TOTALES			
ESLABÓN	MXN \$/ton	MXN \$/paca	MXN \$/ha
1. GESTION	60.26	30.13	271.18
2. COSECHA	224.39	112.19	1,009.75
3. CARGA	17.93	8.97	80.69
4. TRANSPORTE	195.77	97.88	880.95
5. DESCARGA	40.00	20.00	180.00
6. ALMACENAJE	53.40	26.70	240.30
7. NUTRIENTES	406.11	203.05	1,827.49
<b>MCSSP</b>	<b>997.86</b>	<b>498.93</b>	<b>4,490.36</b>

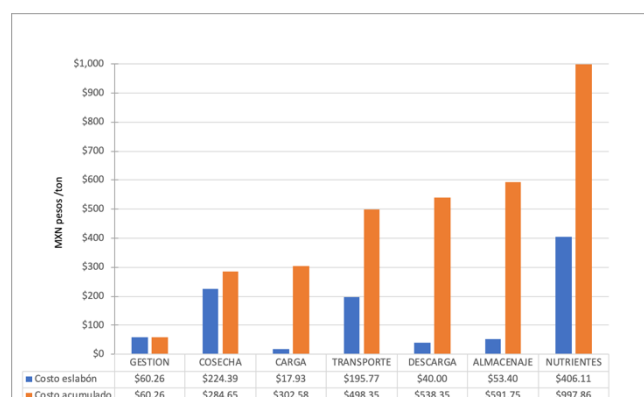
Fuente: elaboración propia (2021).

TABLA 11. Costos totales acumulados (MXN pesos) de la cadena de cosecha de rastrojo de maíz.

COSTOS TOTALES PORTONELADA		
ESLABÓN	Costo (MXN \$/ton)	Costo acumulado (MXN \$/ton)
1. GESTION	60.26	60.26
2. COSECHA	224.39	284.65
3. CARGA	17.93	302.58
4. TRANSPORTE	195.77	498.35
5. DESCARGA	40.00	538.35
6. ALMACENAJE	53.40	591.75
7. NUTRIENTES	406.11	997.86
<b>MCSSP</b>	<b>\$997.86</b>	

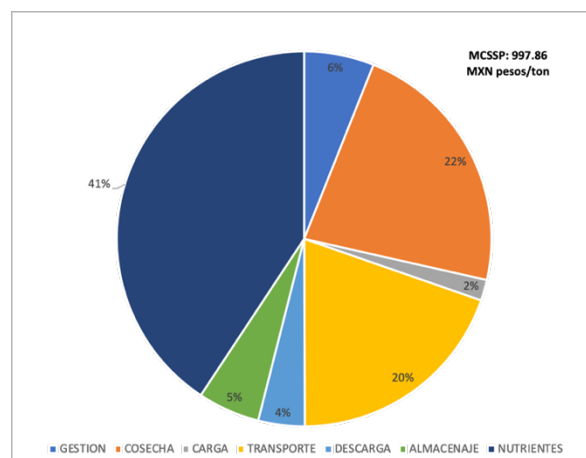
Fuente: elaboración propia (2021).

FIGURA 4. MCSSP del rastrojo de maíz por eslabón y acumulado (MXN pesos/ton).



Fuente: elaboración propia (2021).

FIGURA 5. MCSSP del rastrojo de maíz (MXN pesos/ton).



Fuente: elaboración propia (2021).





Finalmente, los escenarios de costos aquí estimados concuerdan aproximadamente con el precio de mercado del rastrojo de maíz que se observa en la región, en ese sentido pueden ser la base para la planeación y presupuestación del insumo principal de una planta de etanol celulósico. También pueden ser útiles para transparentar el mercado y profundizar en mayores estudios tendientes a buscar economías de escala y/o encontrar oportunidades que permitan aprovechar más eficientemente este tipo de biomasa.

## 5. CONCLUSIONES

Ante el requerimiento nacional de México de transitar hacia energías renovables que diversifiquen la matriz energética y contribuyan a mitigar el cambio climático, se diseñó la cadena de cosecha de rastrojo de maíz, se definió la logística de cada uno de sus eslabones y se estimaron los costos de producción de la misma. Mediante una investigación de campo y siguiendo una metodología de cadena productiva y de análisis costo-beneficio, se calculó el precio mínimo de venta del rastrojo de maíz del comercializador mayorista en una región altamente productora (Sinaloa) de esta biomasa. Dado los *tradeoffs* existentes de los residuos agrícolas, para su utilización como insumo para etanol celulósico es necesario el desarrollo y funcionamiento de un mercado eficiente del rastrojo de maíz en México. Se concluye estimando los costos específicos de cada uno de los eslabones de la cadena y presentando los costos totales de la cosecha de rastrojo de maíz, los cuales contribuyen a entender la logística y el sistema de precios para su potencial uso como insumo en la producción de etanol celulósico en México.

## REFERENCIAS

- [1]. Jarabo Friedrich F, Perez Dominguez C, Elortegui escartin N, Fernández González J and Macías Hernández JJ, *El libro de las energías renovables*. Colección era solar (dirigida por Manuel Senra Díaz de Cevalloa), S.A. de Publicaciones Técnicas, Madrid, España (1998). ISBN: 84-86913-01-2
- [2]. Timmons D, Harris JM and Roach B, *La economía de las energías renovables*. A GDAE Teaching Module on Social and Environmental Issues in Economics, Global Development and Environment Institute, Tufts University, Medford, MA 02155 (2014).
- [3]. Overend RP, *Biomass conversion technologies, na conf*. Sustentabilidade na geração e (2007).
- [4]. Usmani MA, Khan I, Haque A, Bhat AH, Mondal D and Gazal U, *Biomass-based composites from 4 different sources: Properties, characterization, and transforming biomass with ionic liquids*. In Mohammad J, Paridah Md T and Naheed Saba (Eds.), *Lignocellulosic Fibre and Biomass-Based Composite Material* (chapter 4), Woodhead Publishing (2017). eBook ISBN: 9780081009666, Hardcover ISBN: 9780081009598.
- [5]. US/DOE, *2016 Billion-Ton Report: Advancing Domestic Resources for a Thriving Bioeconomy, Volume 1: Economic Availability of Feedstocks*. In Langholtz MH, Stokes BJ and Eaton LM (Leads), ORNL/TM-2016/160, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN. (2016). DOI: 10.2172/1271651. <http://energy.gov/eere/bioenergy/2016-billion-ton-report>.
- [6]. Bentsen NS, Felby C, and Thorsen BJ, *Agricultural residue production and potential for energy and materials services*. Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 40:59-73 (2014).
- [7]. Cherubin MR et al., *Crop residue harvest for bioenergy production and its implications on soil functioning and plant growth: A review*. Scientia Agricola, Vol. 75(3):255-272 (2018).
- [8]. Valdez-Vazquez I, Acevedo-Benítez JA and Hernández-Santiago C, *Distribution and potential of bioenergy resources from agricultural activities in Mexico*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14:2147-2153 (2010). DOI: 10.1016/j.rser.2010.03.034.
- [9]. Rios M and Kaltschmitt M, *Bioenergy potential in Mexico – status and perspectives on a high spatial distribution*. Biomass Conversion and Biorefinery, Vol. 3(3):239-154 (2013).
- [10]. Reyes-Muro L, Camacho-Villa TC y Guevara-Hernández F (Eds.), *Rastrojos: manejo, uso y mercado en el centro y sur de México*. INIFAP, libro técnico número 7:1-242, Campo Experimental Pabellón, Pabellón de Arteaga, Aguascalientes, México (2013). ISBN: 978-607-37-0170-9.
- [11]. Borja-Bravo M, Reyes-Muro L, Espinosa-García JA and Vélez-Izquierdo A, *Crop residues production and consumption in Mexico*. En Reyes-Muro L, Camacho-Villa TC and Guevara-Hernández F (Eds.), *Rastrojos: manejo, uso y mercado en el centro y sur de México* (Capítulo 1), INIFAP, libro técnico número 7:1-242, Campo Experimental Pabellón, Pabellón de Arteaga, Aguascalientes, México (2013). ISBN: 978-607-37-0170-9.
- [12]. Aleman-Nava GS, Meneses-Jácome A, Cárdenas-Chávez DL, Díaz-Chávez R, Scarlat N, Dallemand JF, Ornelas-Soto N, García-Arrazola R and Parra-Saldivar R, *Bioenergy in Mexico: Status and Perspective*. Biofuels, Bioproducts & Biorefining, Vol. 9, Issue 1:8-20 (2015). 10.1002/bbb.1523.





- [13]. Tauro R, Ghilardi A, García CA and Masera O, *Recursos Biomásicos*. En García AA y Masera O (Eds.), Estado del Arte de la Bioenergía en México. Red Temática de Bioenergía (RTB) del Conacyt (2016). ISBN: 978-607-8389-11-7
- [14]. Becerra-Pérez LA, Tyner EW and García-Paez B, *Cellulosic Ethanol in México: An Appraisal as Industrial Feedstock*. In Digambar NP (Ed.), *Advances in Renewable Energy Engineering, Volume 1* (Chapter 1), AkiNik Publications, New Delhi, India (2019). ISBN: 978-93-5335-557-9.
- [15]. Sadhukhan J, Martínez-Hernández E, Amezcua-Allieri MA, Aburto J and Honorato-Salazar JA, *Economic and environmental impact evaluation of various biomass feedstock for bioethanol production and correlation to lignocellulosic composition*. Bioresource Technology Report 7 (2019) 100230.
- [16]. Hernández C, Escamilla-Alvarado C, Sánchez A, Alarcón E, Ziarelli F, Musule R and Valdez-Vazquez I, Wheat straw, corn stover, sugarcane, and Agave biomasses: chemical properties, availability, and cellulosic-bioethanol production potential in Mexico. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining* 13:1143-1159 (2019).
- [17]. Honorato-Salazar JA and Sadhukhan J, *Annual biomass variation of agricultural crops and forestry residues, and seasonality of crop residues for energy production in Mexico*. *Food and Bioproducts Processing* 119 (2020) 1-19.
- [18]. Beuchelt TD, Camacho Villa CT, Göhring L, Hernández Rodríguez VM, Hellin J, Sonder K and Erenstein O, *Social and income trade-offs of conservation agriculture practices on crop residue use in Mexico's central highlands*. *Agricultural Systems* 134, 61-71 (2015).
- [19]. Magnan N, *Property rights enforcement and no-till adoption in crop - livestock systems*. *Agricultural Systems* 134, 76–83 (2015).
- [20]. Andrieu N, Vayssières J, Corbeels M, Blanchard M, Vall E and Tiftonell P, *From synergies at farm scale to trade-offs at village scale: the use of cereal crop residues in an agro-pastoral system of the Sudanian zone of Burkina Faso*. *Agricultural Systems*, 134:84–96 (2015).
- [21]. Baudron F, Delmotte S, Corbeels M, Herrera JM and Tiftonell P, *Multi-scale trade-off analysis of cereal residue use for livestock feeding vs. soil mulching in the Mid-Zambezi Valley, Zimbabwe*. *Agricultural Systems*, 134:97–106 (2015).
- [22]. Valbuena D, Homann-Kee Tui S, Erenstein O, Teufel N, Duncan A, Abdoulaye T, Swain B, Mekonnen K, Germaine I and Gérard B, *Identifying determinants, pressures and trade-offs of crop residue use in mixed smallholder farms in Sub-Saharan Africa and South Asia*. *Agricultural Systems* 134:107–118 (2015).
- [23]. Tiftonell P, Gérard B and Erenstein O, *Tradeoffs around crop residue biomass in smallholder crop-livestock systems – What's next?* *Agricultural Systems* 134, 119-128 (2015).
- [24]. SIAP (Sistema de Información Agrolimentario y Pesquero), *Atlas Agroalimentario, 2020*. Secretaría de Agricultura, Ganadería y Desarrollo Rural, Gobierno de México (2021).
- [25]. SIACON-NG, *Base de datos de Secretaría de Agricultura, Ganadería y Desarrollo Rural*, Gobierno de México (2021).
- [26]. INEGI (Instituto Nacional de Estadísticas y Geografía), *Sistema de Cuentas Nacionales de México, Producto Interno Bruto por Entidad Federativa*, México (2021).
- [27]. Ballou RH, *Logística. Administración de la cadena de suministros*. Quinta edición, Pearson Educación, México, 2004. ISBN: 970-26-0540-7
- [28]. Brechbill SC and Tyner WE, *The economics of biomass collection, transportation, and supply to Indiana cellulosic and electric utility facilities*. Working Paper #08-03, Department of Agricultural Economics, Purdue University, West Lafayette, Indiana, USA. April, 2008.
- [29]. Johnson JM, Wilhelm WW, Karlen DL, Archer DW, Wienhold BJ, Lightle DT, Laird DA, Baker JM, Ochsner TE, Novak JM, Halvorson AD, Arriaga FJ and Barbour NW, *Nutrient removal as a function of corn stover cutting height and cob harvest*. *BioEnergy Research*, 3:342-352 (2010).
- [30]. English A, Tyner WE, Sesmero J, Owens P and Muth D, *Environmental Impacts of Stover Removal in the Corn Belt*. Selected paper prepared for presentation at the Agricultural & Applied Economics Association's 2012 AAEA Annual Meeting, Seattle, Washington. August 12-14, 2012 (conference paper).
- [31]. Blanco-Canqui H and Lal R, *Crop residue removal impacts on soil productivity and environmental quality*. *Crit. Rev. Plant Sci.* 28, 139–163 (2009).
- [32]. Blanco-Canqui H, *Crop residue removal for bioenergy reduces soil carbon pools: how can we offset carbon losses?* *Bioenergy Res.* 6, 358–371 (2013).
- [33]. Dam RF, Mehdi BB, Burgess MSE, Madramootoo CA, Mehuys GR and Callum IR, *Soil bulk density and crop yield under eleven consecutive years of corn with different tillage and residue practices in a sandy loam soil in central Canada*. *Soil & Tillage Research*, Vol. 84, Issue 1, Pp. 41–53 (2005).
- [34]. Fernandez F, *What is the Nutrient Value of Corn Stover Removal?* *The Bulletin* 23-9 (2007). University of







Illinois.

<http://bulletin.ipm.illinois.edu/article.php?id=860>

- [35]. Coulter JA and Nafziger ED, *Continuous Corn Response to Residue Management and Nitrogen Fertilization*. Agronomy Journal, Vol. 100, Issue 6:1774-1780 (2008).
- [36]. DeJong-Hughes J and Coulter J, *Considerations for Corn Residue Harvest in Minnesota*. University of Minnesota, doc M1234 (2009). <http://www.extension.umn.edu/distribution/cropsystems/M1243.html>
- [37]. USDA-NRCS (United States Department of Agricultural - Natural Resources Conservation Service), *Carbon to Nitrogen Ratios in Cropping Systems*. Prepared by the USDA-NRCS East National Technology Support Center, Greensboro, NC, in cooperation with North Dakota NRCS (2011). <https://www.nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/main/soils/health/>



**John A. Posada-Duque:** Profesor Asistente del Departamento de Biotecnología, en la Universidad de Tecnología de Delft, en los Países Bajos, en el área de Sostenibilidad Integral en Bio-economía. Es Ingeniero Químico, con MSc y PhD en Ingeniería Química, de la Universidad Nacional de Colombia. Trabajó como Investigador Postdoctoral e Investigador Senior en el Instituto Copérnico para el Desarrollo Sostenible de la Universidad de Utrecht, en los Países Bajos, en las áreas de 'Evaluación Ambiental de BioProcesos' y 'Diseño de Biorefinerías Sostenibles', respectivamente. Sus áreas de de investigación cubren, entre otras: evaluación tecno-económica de procesos, análisis de ciclo de vida (ACV), evaluación de impactos sociales y análisis integral de sostenibilidad en bio-economía. Ha participado en más de 15 proyectos de investigación en los Países Bajos y a nivel Europeo; ha publicado más 60 artículos científicos y capítulos de libro, y ha impartido más de 40 presentaciones en congresos internacionales.



**Luis Armando Becerra-Pérez:** Profesor e Investigador de tiempo completo de la Facultad de Ciencias Económicas y Sociales de la Universidad Autónoma de Sinaloa, México. Doctor en Ciencias Económicas por la Universidad Autónoma de Baja California (UABC), Maestro en Economía por la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y Licenciado en Economía por la Universidad Autónoma de Sinaloa (UAS). Graduado del programa "liderazgo aplicado en

energías renovables y eficiencia energética" del Centro de Salud y Medio Ambiente de la Escuela de Salud Pública de Harvard University (2015); estudios de posdoctorado en Purdue University, Estados Unidos (2016-2017) y Delft University of Technology, Países Bajos (2021). Sus áreas de investigación son los biocombustibles, medio ambiente, sustentabilidad y el desarrollo empresarial. Es miembro de la Red Mexicana de Bioenergía, Red Temática de Bioenergía, Colegio Nacional de Economistas. Producto de sus trabajos de investigación ha publicado como autor/coautor 17 artículos, 6 capítulos de libro, 2 libros y titulado a 12 alumnos de posgrado.



**Miguel Ángel Gastélum-Delgado:** Profesor Investigador de Tiempo Completo en la Facultad de Agronomía de la Universidad Autónoma de Sinaloa, México. Doctor y Maestro en Ciencias por el Instituto de Ciencias Agrícolas de la Universidad Autónoma de Baja California (UABC), México. Especialista en producción animal bajo estrés calórico y sustentabilidad agrícola. Producto de sus investigaciones en el área agrícola y ganadera cuenta con diversas publicaciones en revistas

nacionales e internacionales.







## Adsorción de quinolina en presencia de dibenzotiofeno en un proceso en continuo

M. GUTIÉRREZ ÁLVAREZ <sup>A</sup>, J.A. COLÍN-LUNA <sup>A</sup>, J.C. GARCÍA-MARTÍNEZ <sup>B\*</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Energía, Área de Análisis de Procesos, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, CDMX, México

<sup>b</sup> Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Biofísica. Prolongación de Carpio y Plan de Ayala S/N, Colonia Santo Tomás. Delegación Miguel Hidalgo, C.P. 11340. México, Ciudad de México.

\* [jcgarciam@ipn.mx](mailto:jcgarciam@ipn.mx)

**RESUMEN** En este trabajo se determinó la adsorción de compuestos azufrados y nitrogenados de un proceso en continuo utilizando materiales mesoporosos tipo SBA-15 experimentalmente en un dispositivo en continuo a una temperatura de 40 °C. Además, se realizó el modelo matemático la capacidad de adsorción para determinar la curva de ruptura de los datos experimentales. En estos experimentos, se varió el flujo volumétrico, así como el tamaño de partícula para cuantificar el efecto en la adsorción. Se presentan los resultados de la adsorción de la quinolina (Q) en presencia de dibenzotiofeno (DBT) con un flujo de 0.2 ml/min, una temperatura de 40 °C y el tamaño de partícula de 80 mallas, se observó que los resultados tienen un comportamiento similar a los reportados en la adsorción en continuo, además, se realizó el análisis matemático para obtener las curvas de ruptura.

**PALABRAS CLAVE:** Adsorción, curva de ruptura, Quinolina, dibenzotiofeno.

### 1. INTRODUCCIÓN

Debido al elevado contenido de compuestos precursores de contaminantes en gasolinas y diésel, el hidrotratamiento (HDT) ha sido una de las tecnologías más importantes en la industria de refinación de petróleo, ya que permite reducir los contenidos de azufre, nitrógeno y aromáticos en mezclas del diésel y gasolina. Sin embargo, debido al alto consumo de hidrógeno, elevadas cargas de energía de operación (563 K - 723 K y P > 70 atm) e inhibición del catalizador debido a la presencia de compuestos nitrogenados han propiciado la búsqueda de nuevos procesos más económicos y sustentables [1] (Álvarez et al. 2012). Por lo que la adsorción representa una opción viable para alcanzar bajos contenidos de azufre, tales como los marcados por estándares ambientales (NOM-086, 2005), así como se disminuye las condiciones severas de presión y temperatura, aproximándose a condiciones ambientales. La adsorción es un proceso de separación en la

cual los componentes de una fase fluida (líquido o gas) se transfieren hacia la superficie de un adsorbente sólido [2].

Los adsorbentes principalmente constituidos por carbono activado, alúmina activada, y zeolitas son previamente tratados y, una vez utilizados, deben regenerarse para recuperar sus propiedades [3]. Estos materiales actúan como adsorbentes porque pueden formar interacciones intermoleculares débiles con el adsorbato (contaminante); estas interacciones son fuerzas de atracción electrostáticas o de tipo Van der Waals, estas interacciones son críticas para el estudio de la adsorción física [4].

La SBA-15 se puede preparar fácilmente en una amplia gama de tamaños de poro uniformes y espesores de pared de poro a baja temperatura (35° a 80° C), utilizando una variedad de copolímeros tribloque de poli (óxido de alquileno) y mediante la adición de moléculas orgánicas. Las especies de copolímero de bloque se pueden recuperar para su reutilización mediante extracción con disolvente con etanol o eliminar mediante calentamiento a 140 ° C durante 3 horas, en ambos casos, produciendo un producto que es térmicamente estable en agua hirviendo [5], así como se han utilizado en nuestro grupo de investigación con este tipo de materiales [2, 6].

### 2. ANÁLISIS MATEMÁTICO

Con los resultados obtenidos del cambio de concentración de la Q durante la adsorción, se determinó el comportamiento que sigue sobre el adsorbente. Para explicar mejor los resultados anteriores, se utilizaron las ecuaciones de cinética, por ejemplo, la de Langmuir (ecuación 1 a) y su forma lineal (ecuación 1 b)) o la de Freundlich (ecuación 2 a) y su forma lineal (ecuación 2 b)) para obtener los parámetros para cada modelo [2, 6].

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1 a)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1 b)$$





$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2a)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2b)$$

Donde  $q_e$  es la cantidad máxima adsorbida (g adsorbato/g adsorbente),  $C_e$  es la masa final de adsorbato en el punto de la máxima adsorción dado en mol/l,  $K_L$ ,  $K_F$  y  $1/n$  son constantes para un adsorbato y adsorbentes dados, y para una temperatura particular, los cuales se obtienen de forma experimental.

Se tiene experimentalmente la adsorción está dada por:

$$q_F = (C_F - C^*) \frac{v}{\omega} \quad (3)$$

Donde  $v$  = volumen de la solución y  $\omega$  = masa de la resina seca.

Por otro lado, para el caso del adsorbedor en continuo, la ecuación gobernante para predecir la dinámica de una columna es:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + u_0 \varepsilon \frac{\partial C}{\partial z} + \rho \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (4)$$

La ecuación anterior, representa el balance de masa en estado no estable para el adsorbato, donde  $\varepsilon$  = fracción de espacios vacíos,  $u_0$  = velocidad intersticial y  $\rho$  = densidad de lecho. La velocidad de adsorción se puede describir por un modelo lineal en la fuerza motriz en términos de la fase líquida global en términos del coeficiente de transferencia de masa ( $K_L$ ).

$$\rho \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon K_L a (C - C^*) \quad (5)$$

Donde:  $C^*$  = concentración en la fase líquida en el equilibrio,  $a$  = área de contacto por unidad de volumen ( $\frac{m^2}{m^3}$ ).

La isoterma de adsorción relacionada con las concentraciones en la fase líquida y sólida es:

$$C^* = f(q) \quad (6)$$

$$q^* = g(C) \quad (7)$$

Se tiene que la concentración en fase líquida se puede expresar como una función del tiempo ajustado  $\tau$ , definido como:

$$\tau = t - \frac{z}{u_C} \quad (8)$$

Donde  $u_C$  = velocidad de flujo constante.

El análisis matemático se desarrolló en el apéndice I para la obtención de la ecuación linealizada dependiendo de la isoterma a utilizar.

Esta es la ecuación clave para derivar las curvas de rompimiento del proceso de adsorción en el lecho fijo. La velocidad de adsorción expresada en términos de  $\tau$  es:

$$\rho \frac{\partial q}{\partial \tau} = \varepsilon K_L a (C - C^*) \quad (7)$$

Sustituyendo  $C$  y  $q$  despejando de la ecuación (I.6) del apéndice I y sustituyendo en la ecuación 7, da como resultado:

$$C = \frac{q}{q_F} C_F \quad q = \frac{C}{C_F} q_F$$

$$\rho \frac{\partial}{\partial \tau} \left( \frac{C}{C_F} \right) q_F = \varepsilon K_L a (C - C^*) \quad (8)$$

Sustituyendo la concentración de equilibrio de la fase móvil  $C^* = f(q)$  tenemos

$$\rho \frac{\partial}{\partial \tau} \left( \frac{C}{C_F} \right) q_F = \varepsilon K_L a (C - f \left( q_F \frac{C}{C_F} \right))$$

$$\frac{\rho q_F}{C_F} \frac{\partial C}{\partial \tau} = \varepsilon K_L a (C - f \left( q_F \frac{C}{C_F} \right))$$

Esta ecuación se puede reordenar e integrar con los siguientes límites de integración de vida media.  $\tau = \tau_{\frac{1}{2}}$  y  $C = C_{\frac{F}{2}}$ :

$$\int_{C_F}^C \frac{dC}{C - f \left( \frac{C}{C_F} q_F \right)} = \varepsilon K_L a \int_{\tau_{\frac{1}{2}}}^{\tau} \frac{C_F}{\rho q_F} d\tau \quad (9)$$

Resolviendo la integral, se tiene:

$$\tau = \tau_{\frac{1}{2}} + \frac{\rho q_F}{\varepsilon K_L a C_F} \int_{C_F}^C \frac{dC}{C - f \left( \frac{C}{C_F} q_F \right)}$$

Puesto que  $\tau = t - \frac{z}{u_C}$

$$\tau - \tau_{\frac{1}{2}} = \left( t - \frac{z}{u_C} \right) - \left( t_{\frac{1}{2}} - \frac{z}{u_C} \right) = t - t_{\frac{1}{2}}$$

$$t = t_{\frac{1}{2}} + \frac{\rho q_F}{\varepsilon K_L a C_F} \int_{C_F}^C \frac{dC}{C - f \left( \frac{C}{C_F} q_F \right)} \quad (10)$$

Considerando que la isoterma de adsorción de Langmuir definida con la ecuación (1a). Resolviendo la ecuación 10 y combinándola con la ecuación 1a se tiene:

$$t = t_{\frac{1}{2}} + \frac{\rho q_m}{\varepsilon K_L a C_F} \left[ \ln 2x + \frac{1}{1 + K C_F} \ln \frac{1}{2(1-x)} \right] \quad (11)$$





donde  $x$  es la concentración de contaminantes de efluentes normalizada definida como  $x = \frac{C}{C_F}$ .

Considerando la isoterma de adsorción para Freundlich ecuación (2a) y resolviendo la ecuación 10 y combinándola con la ecuación 2a se tiene:

$$t = t_{\frac{1}{2}} + \frac{\rho_{qF}}{\varepsilon_{KL} a_{CF}} \left[ \ln 2x - \frac{1}{n-1} \ln \frac{1-x^{n-1}}{2^{1-n}} \right] \quad (12)$$

El anterior análisis se realizó de acuerdo con el trabajo reportado por Pan et al. [7].

## 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 3.1. SÍNTESIS DEL MATERIAL SBA-15

Para realizar la síntesis de la SBA-15, se utilizó el método sol-gel de auto ensamblado, empleando Pluronic P-123 como agente director de estructura en un medio ácido (HCl) y TEOS como fuente de silicio. El sólido se dejó secar a 120°C y calcinó a 550°C, empleando una rampa de calentamiento de 0.8°C/min. Para llevar a cabo la síntesis, se agregaron 16 g de P-123 en 474 ml de HCl 2M y 26 ml de H<sub>2</sub>O en un bote de teflón, la mezcla se colocó a baño maría con agitación y temperatura constante de 38°C, pasada 1 hora se obtuvo una mezcla homogénea, a esta mezcla se le añadieron gota a gota 32g de TEOS para obtener una suspensión la cual se mantuvo en agitación y temperatura constante por 24h con el bote medio cerrado. Una vez pasado el tiempo, este bote se colocó en la estufa precalentada a 95°C y se dejó por 72 h. Después se filtró al vacío y se lavó la suspensión con 6 litros de agua desionizada hasta lograr un pH de 7 y se dejó secar a temperatura ambiente por 12 h. Posteriormente, el sólido obtenido se calcinó a 550°C con una rampa de calentamiento de 0.8 °C/min. Después de la calcinación, se realizó la caracterización por DRX. Se mezclaron 3.5 g de SBA-15 con 0.7 g de hidroetilcelulosa en un vaso de precipitados de teflón con ayuda de una espátula de cerámica. Se agregó agua a la mezcla anterior hasta saturar. Posteriormente, se dejó reposar por 24 h a temperatura ambiente y se comenzaron a realizar los extruidos. Después se dejaron secar a temperatura ambiente y finalmente, se calcinaron en la mufla por 8 h a 400°C con una rampa de calentamiento de 0.8°C/min.

### 3.2. Pruebas de adsorción

Para realizar las pruebas de adsorción, se utilizó un adsorbedor construido de acero inoxidable de 10 cm de altura y 0.635 cm de diámetro, en él se empaquetó 2 cm de lana de vidrio, posteriormente se agregaron 0.2 g del adsorbente SBA-15 que equivale a 6 cm y de nuevo 2 cm de lana de vidrio. Las pruebas se hicieron con el adsorbente a diferente tamaño de partícula

50, 80 y 100. Previo a las pruebas, se preparó una solución de DBT y Q en dodecano a concentraciones de 500 ppm de azul en Q y de nitrógeno 250 ppm en DBT, antes de pasarla por el sistema, la solución se agitó vigorosamente para mantener la concentración constante en todo el análisis.

## 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se empleó DRX a bajo ángulo para determinar las reflexiones base. En la Figura 1 se observan los difractogramas de los tres lotes realizados. Los difractogramas de las muestras de SBA-15 muestran los picos característicos del material de las reflexiones basales (100), (110) y (200) correspondientes a las posiciones 0.8, 1.5 y 1.8 de  $2\theta$ , respectivamente. De acuerdo con estos resultados, los tres lotes presentan un ordenamiento poroso similar a lo reportado en la literatura [8].

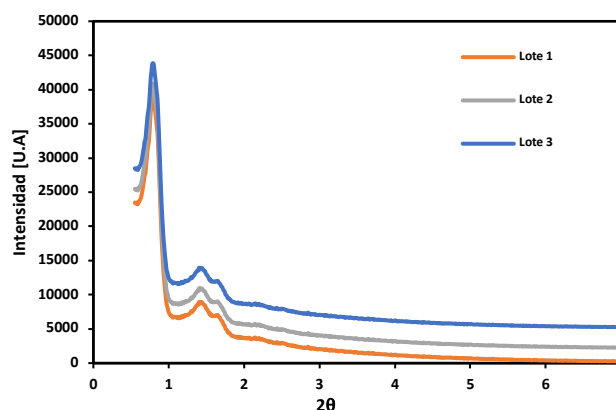
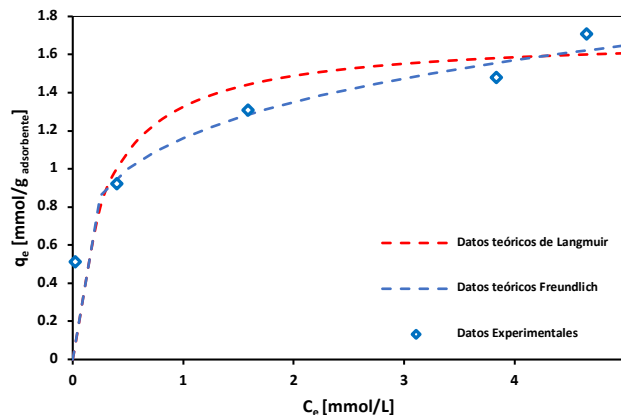


FIGURA 1. Difractogramas de SBA-15.

En la siguiente figura se muestran las isoterma de adsorción obtenidas de los datos experimentales. Se puede ver gráficamente que se ajustó mejor el modelo de Freundlich a los datos experimentales, lo que quiere decir que la Q se adsorbe en multicapas, así como la superficie del adsorbente no es ideal (Figura 2).





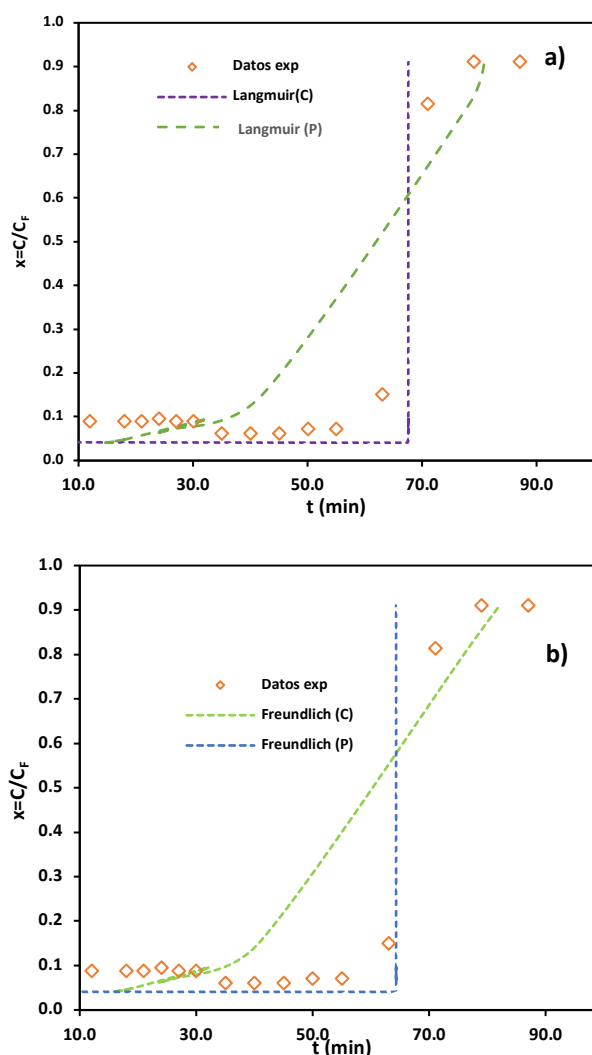
**FIGURA 2.** Isoterma de Langmuir y Freundlich a 35°C y los datos experimentales.

En la [Tabla 1](#) se muestran los resultados de los parámetros obtenidos a partir de la linealización de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich.

**TABLA 1.** Parámetros para el modelo de Langmuir y Freundlich a 298 K.

Adsorbato	FREUNDLICH			LANGMUIR		
	K <sub>F</sub>	n	R <sup>2</sup>	K <sub>L</sub>	q <sub>m</sub>	R <sup>2</sup>
Q	1.161	4.6	0.998	3.572	1.697	0.972

A continuación se muestran los resultados que se obtuvieron en el adsorbedor en continuo, tanto utilizando el modelo teórico de la ecuación diferencial parcial con ambos modelos [Figura 3](#).



**FIGURA 3.** Modelo predicho (p) y por correlación (c) de Q a 250ppm con tamaño de malla 50 y flujo 0.2 L/min. (a) Langmuir, (b) Freundlich.

Se puede observar que el modelo de Freundlich se ajustó mejor a los resultados experimentales que el modelo de Langmuir.

A partir de estos resultados, tanto teóricos como experimentales en un adsorbedor en continuo, da una buena aproximación el modelo matemático a los resultados experimentales sin resolver el modelo numéricamente, sino analíticamente.

## 5. CONCLUSIONES

En este trabajo se evaluó experimental y matemáticamente la capacidad de adsorción del material SBA-15 a diferente tamaño de partícula utilizando Q y DBT. El material que tuvo una mayor adsorción fue la Q ya que el DBT su adsorción fue mínima. Un análisis general de las gráficas y parámetros presentados para la Q es que las curvas de ruptura y los datos experimentales tienen un comportamiento similar para los experimentos con flujo de 0.1 L/min, este flujo influye en la transferencia de masa, ya que hay una interacción mayor entre el adsorbente y el adsorbato. También la influencia del tamaño de partícula ya que la difusividad del adsorbato en el interior de la SBA-15 se incrementa a medida que el tamaño de partícula disminuye. Comparando los modelos de Langmuir y Freundlich se obtuvo que los dos tienen un comportamiento similar respecto a los datos experimentales, aunque los modelos predichos reflejan un mejor comportamiento que el modelo por correlación.

## APÉNDICE I

Despejando z de la ecuación 8 del texto, se tiene

$$\tau = t - \frac{z}{u_c} \quad \frac{z}{u_c} = t - \tau \quad z = u_c (t - \tau)$$

Sustituyendo t y z en la ecuación diferencial parcial (4) para pasarla a una ecuación diferencial ordinaria, se tiene:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial \left( \tau + \frac{z}{v_c} \right)} + u_0 \varepsilon \frac{\partial C}{\partial (u_c(t - \tau))} + \rho \frac{\partial q}{\partial \left( \tau + \frac{z}{v_c} \right)} = 0$$

Las condiciones iniciales para esta ecuación son t = 0 y z = 0.

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial \left( \tau + \frac{z}{u_c} \right)} + u_0 \varepsilon \frac{\partial C}{\partial (u_c(t - \tau))} + \rho \frac{\partial q}{\partial \left( \tau + \frac{z}{u_c} \right)} = 0$$





$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial(\tau)} + u_0 \varepsilon \frac{\partial C}{\partial(u_C(-\tau))} + \rho \frac{\partial q}{\partial(\tau)} = 0$$

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial \tau} - \frac{u_0}{u_C} \varepsilon \frac{\partial C}{\partial \tau} + \rho \frac{\partial q}{\partial \tau} = 0 \quad (I.1)$$

Es una ecuación diferencial ordinaria y factorizando términos e integrando ambos términos, se tiene:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial \tau} \left[ 1 - \frac{u_0}{u_C} \right] + \rho \frac{\partial q}{\partial \tau} = 0 \quad (I.2)$$

$$\int_0^C \left[ 1 - \frac{u_0}{u_C} \right] \frac{dC}{d\tau} + \int_0^q \frac{\rho}{\varepsilon} \frac{dq}{d\tau} = 0 \quad (I.3)$$

Resolviendo la integral se tiene

$$\left[ 1 - \frac{u_0}{u_C} \right] C + \frac{\rho}{\varepsilon} q = 0 \quad (I.4)$$

Dado que la condición de frontera es  $q = q_F$  en  $C = C_F$ , la siguiente ecuación también es válida y da como resultado

$$\left[ 1 - \frac{u_0}{u_C} \right] C_F + \frac{\rho}{\varepsilon} q_F = 0 \quad (I.5)$$

Donde  $C_F$  =concentración líquida de alimentación y  $q_F$  = es la adsorción asociada con la concentración líquida de alimentación. Dividiendo las ecuaciones (I.4) y (I.5):

$$\frac{\left[ 1 - \frac{u_0}{u_C} \right] C}{\left[ 1 - \frac{u_0}{u_C} \right] C_F} = \frac{-\frac{\rho}{\varepsilon} q}{-\frac{\rho}{\varepsilon} q_F}$$

Da como resultado la siguiente expresión:

$$\frac{C}{C_F} = \frac{q}{q_F} \quad (I.6)$$

Estas ecuaciones sirven para resolver las ecuaciones en el modelo matemático.

## REFERENCIAS

- [1]. Álvarez Martínez MC, Hoyos Marín LJ, Zambrano Camargo LG, Modelado del proceso de hidrotratamiento de diésel. Revista ION 25 (2) (2012). 7-14.
- [2]. García-Martínez JC, González Uribe HA, González Brambila MM, Colín Luna JA, Escobedo YE, López A, Alvarado Perea L. Selective adsorption of nitrogen compounds using silica-based mesoporous materials as a pretreatment for deep hydrodesulfurization. Catalysis Today, 305 (1) (2018). 40-48.
- [3]. Memon FN, Memon SM, Sorption and Desorption of Basic Dyes from Industrial Wastewater Using Calix [4] arene Based Impregnated Material Separation. Science and Technology, 50 (8) (2015) 1135-1146.
- [4]. Tao J, Rappe AM, Physical Adsorption: Theory of van der Waals Interactions between particles and clean surfaces. Physical Review Letters 112 (10) (2014) 1061.
- [5]. Zhao D, Feng J, Huo Q, Melosh N, Fredrickson GH, Chmelka BF, Stucky GD, Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. Science, 279 (5350) (1998) 548-552.
- [6]. Garcia Martínez JC, Tapia CR, González Brambila MM, Medina AK, Colín Luna JA., Nitrogen Adsorption Compounds in the Presence of Dibenzothiophene on Mesoporous Materials for Obtaining Ultra-Low-Sulfur Diesel. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 16 (2018) (11).
- [7]. Pan BC, Meng FW, Chen XQ, Pan BJ, Li XT, Zhang WM, Zhang X., Chen JL, Zhang QX, Sun Y, Application of an effective method in predicting breakthrough curves of fixed-bed adsorption onto resin adsorbent, Journal of Hazardous Materials B124 (2005) 74–80.
- [8]. Khanh Nguyen QN, Nguyen TY, Duc Hau N, Hoai LM, Synthesis and Characterization of Mesoporous Silica SBA-15 and ZnO/SBA-15 Photocatalytic Materials from the Ash of Brickyards. Journal of chemistry (2020) 8456194.







## Evaluación del potencial energético de un sistema de generación eólica aerotransportado

EDGAR URIEL SOLIS MAGALLANES<sup>1</sup>, JOSE MANUEL GALLARDO VILLARREAL<sup>1</sup>,  
JULIO VALLE HERNÁNDEZ<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Programa de Posgrado de Maestría en Ingeniería Aeroespacial, Universidad Politécnica Metropolitana de Hidalgo, Boulevard Acceso a Tolcayuca 1009, Ex Hacienda San Javier, Tolcayuca, Hidalgo C.P. 43860, México.

<sup>2</sup>Ingeniería en Tecnología del Frio, Escuela superior de Apan, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Apan-Calpulalpan s/n, Hidalgo, 43920, México.

Autor de Correspondencia: Edgar Uriel Solis Magallanes (e-mail: 203220042@upmh.edu.mx).

**RESUMEN** Los sistemas eólicos convencionales presentan ciertas limitaciones para aprovechar la energía del viento a grandes alturas donde éste es más estable y consistente. En la medida en que se ha buscado producir mayor energía; se han desarrollado sistemas cada vez más eficientes que reducen pérdidas por fricción, implementando etapas de control para la variación del ángulo de ataque en las palas, así como desarrollando estructuras más altas y robustas. Sin embargo, aún existe recurso eólico potencialmente aprovechable. Una propuesta para la explotación de este recurso a mayor altura; pueden ser los sistemas de generación eólica aerotransportados, dispositivos livianos que no necesitan de una torre y equipo robusto para su instalación, lo que reduce costos de producción. En este trabajo se presenta una metodología para la evaluación del potencial energético de un sistema de generación eólica aerotransportado, que incluye el análisis estadístico del viento considerando la variación de su velocidad con respecto a la altura, así como la estimación del porcentaje de aprovechamiento de energía cinética, dependiente de la trayectoria de vuelo, y los coeficientes aerodinámicos del dispositivo de elevación. Como resultado se presenta la distribución temporal de potencia por unidad de área producida por el sistema, considerando las condiciones meteorológicas y el perfil vertical de velocidad del viento de la región de interés, generalmente el lugar donde se pretende instalar el sistema.

**PALABRAS CLAVE:** Sistema de generación eólica aerotransportada, energía eólica, planeador atado, viento.

### 1. INTRODUCCIÓN

La energía eólica es uno de los pocos recursos que, es lo suficientemente grande como para satisfacer todas las necesidades energéticas de la humanidad [1]. La energía eólica aerotransportada (AWES por sus siglas en inglés) hace referencia a la generación de energía mediante dispositivos en vuelo. A diferencia de las turbinas eólicas montadas sobre torres, estos sistemas vuelan libremente en el aire o están conectados por una cuerda al suelo, es decir, planeadores, aeronaves, aerostatos, entre otros. Algunos factores que hacen atractiva esta tecnología, son los siguientes [2,9]:

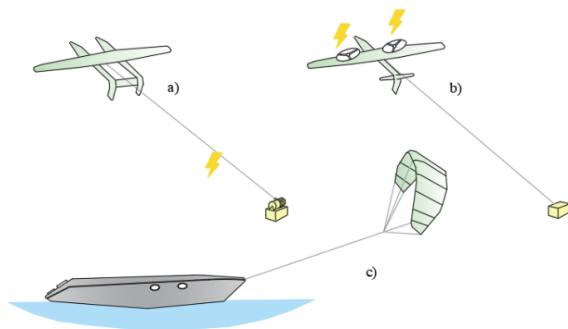
- A diferencia de las turbinas eólicas convencionales que producen potencia variable debido a condiciones de viento inconsistentes e impredecibles, los dispositivos de energía eólica aerotransportados podrían alcanzar mayores altitudes, aprovechando un recurso de energía eólica mayor, de forma predecible y con vientos continuos todo el tiempo.
- Los sistemas de energía eólica aerotransportada podrían necesitar hasta 90% menos inversión material que un sistema convencional [3].
- El generador eléctrico comúnmente se encuentra en tierra, garantizando un fácil mantenimiento.
- Estos sistemas permiten que muchos sitios en tierra con velocidades de viento más bajas sean económicamente viables.



**TABLA 1.** Comparación de un sistema de generación eólica aerotransportada de generación en tierra y un sistema de generación eólica convencional [3].

Especificaciones	CWT	AWES
Altitud (m)	50-100	> 200
Eficiencia (%)	35-40	70-80
Periodicidad	Intermitente	Continua
Costo (\$/MWh)	87.6	23.8
Vida útil (años)	20	20

La idea de la generación de energía con superficies aerodinámicas atadas volando en dirección de viento cruzado fue investigada en detalle en las décadas de 1970 y 1980 por Miles Loyd [2]. El concepto que hace posible la energía eólica aerotransportada es el vuelo con viento cruzado con sus dos modos de generación de energía; en tierra y a bordo, además de una tercera clase que no genera energía eléctrica, pero usa la tensión de la cuerda para la propulsión de algún vehículo (Figura 1).



**FIGURA 1.** Modos de generación eólica aerotransportada, a) En tierra, b) A bordo, c) Propulsión de un vehículo.

Algunos sistemas tienen alas flexibles, mientras que otros tienen alas rígidas. La mayoría son más pesados que el aire y tienen que depender de la sustentación aerodinámica, pero algunos sistemas AWE son más ligeros y, por tanto, pueden permanecer pasivamente en el aire. En este documento se hace énfasis en el modo de generación en tierra, ya que el estudio del estado del arte sugiere que éste es el de mayor viabilidad en su ejecución.

## 2. MATERIALES Y METODOS

### 2.1. Descripción del sistema: fundamentos físicos.

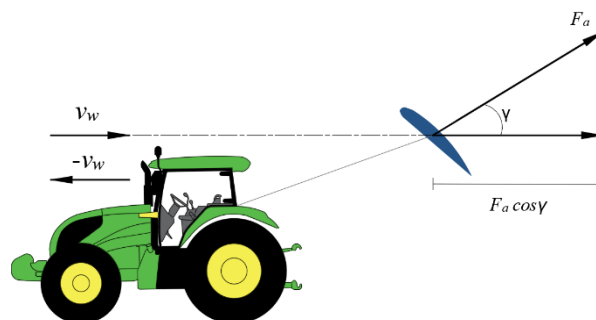
Si se considera un viento constante con velocidad  $v_w$ , la potencia total  $P_w$  que un ala en vuelo extrae de este campo de viento está dada por:

$$P_w = v_w F_a \cos \gamma \quad (1)$$

Donde  $F_a$  es la fuerza aerodinámica total que experimenta el ala y  $\gamma$  es el coseno del ángulo entre la dirección de esta fuerza y el viento.

La ecuación parte de una observación fundamental que se aplica a cualquier dispositivo de extracción de energía eólica. En esta no se hace énfasis en la potencia generada, sino en la potencia que el sistema de energía eólica extrae de la atmósfera, es decir, la potencia que se elimina del campo de viento debido a la presencia del dispositivo.

Una prueba intuitiva de este simple hecho puede basarse en un experimento mental, como se visualiza en la Figura 2, si se imagina que la masa de aire está en reposo mientras que el punto de anclaje en el suelo del dispositivo de energía eólica aerotransportada está montado en un tractor que se mueve con una velocidad constante  $v_w$  contra esta masa de aire. La resistencia del sistema aerotransportado causa una fuerza aerodinámica total  $F_a$  que tiene una componente de fuerza horizontal paralela al movimiento del tractor de tamaño  $F_a \cos \gamma$ . Esta fuerza se dirige contra el movimiento del tractor y la potencia mecánica que el tractor necesita para mantener su velocidad viene dada por  $v_w F_a \cos \gamma$  [9].



**FIGURA 2.** Experimento mental a partir de la demostración de la expresión (1), concepto extraído de [9].

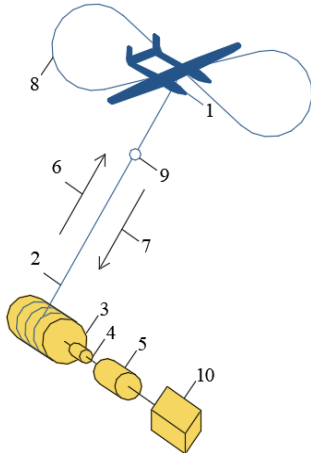
### 2.2. Materiales

Los materiales utilizados comúnmente en la construcción de sistemas de generación eólica aerotransportada son plásticos, compuestos y textiles resistentes al agua y a la humedad a gran altitud. En la mayoría de los diseños se prefiere el generador en el suelo para reducir los pesos de elevación. El material de poliamida es el material clave utilizado en el sistema de cometas, mientras que la atadura más comúnmente utilizada es de Dyneema, que está hecha de fibra de polietileno de alta resistencia; tiene una mayor resistencia a cargas axiales repetidas con una alta resistencia a la fatiga. [3].

### 2.3. AWES de generación en tierra.

Los AWES de generación en tierra se consideran los de mayor potencial, estos utilizan directamente la fuerte tensión de la cuerda provocada por la fuerza de sustentación del ala. Esta fuerza desenrolla la cuerda de un tambor, provocando que éste gire e impulse un generador eléctrico (Figura 3).

El tambor y el generador se pueden colocar en el suelo, es por esto que se nombra generación en tierra. El ciclo de funcionamiento de esta modalidad se divide en: fase de producción y fase de consumo. Debido al movimiento periódico de la cuerda, ésta forma también se denomina modo de bombeo; a veces se usa el término modo *Yo-Yo* para describirlo [9].



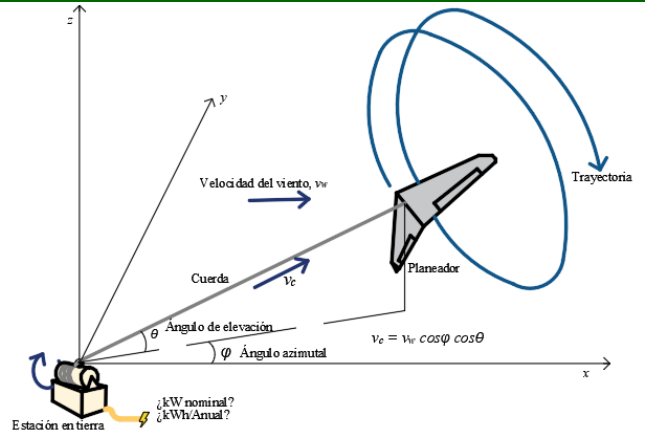
**Figura 3.** AWES de generación en tierra. Componentes típicos del sistema: (1) Planeador/Cometa, (2) Cuerda, (3) Tambor, (4) Transmisión, (5) Generador Eléctrico, (6) Fase de producción, (7) Fase de consumo, (8) Trayectoria de vuelo, (9) Sistema de control, (10) Batería/Carga; concepto extraído de [4].

## 2.4. Porcentaje de aprovechamiento de la energía cinética dependiendo de la dinámica de vuelo.

En la figura 4, se aprecia un AWES de generación en tierra basado en un ciclo de bombeo, cuya componente de la velocidad del viento  $v_c$  en dirección paralela a la cuerda se puede obtener de acuerdo a la expresión:

$$v_c = v_w \cos(\theta_c) \cos(\varphi_c) \quad (2)$$

Donde  $v_w$  es la velocidad del viento,  $\theta_c$  es el ángulo de elevación y  $\varphi_c$  el ángulo azimutal de la cuerda [5].



**FIGURA 4.** Modelo estático de la estación en tierra, concepto de [5].

La potencia instantánea que puede producir cualquier AWES se describe como:

$$P_{prod} = \frac{1}{2} \rho S (v_w - v_c)^2 C_L \left( \frac{C_L}{C_{Deq}} \right)^2 v_c \quad (3)$$

Donde  $S$  es el área del ala,  $C_L$  y  $C_{Deq}$  son los coeficientes de levantamiento y arrastre, que toma en cuenta el arrastre de la cuerda, respectivamente.  $v_w$  es la velocidad del viento y  $v_c$  la velocidad de la cuerda. Se plantea que la potencia máxima obtenible se da cuando  $v_c = \frac{1}{3} v_w$ , es decir,  $\cos(\theta_c) \cos(\varphi_c) = \frac{1}{3}$ , entonces al sustituir este valor en la ecuación (2) se deduce la expresión:

$$P_{prod} = \frac{1}{2} \rho \frac{4}{27} S v_w^2 C_L \left( \frac{C_L}{C_{Deq}} \right)^2 \quad (4)$$

Donde  $\frac{4}{27}$  representa el valor máximo del coeficiente de potencia  $C_{P,AWE,max}$ . Al simplificar la expresión 4, la potencia máxima  $P$  que se puede producir con una superficie aerodinámica atada, operada ya sea en modo de generación en tierra o a bordo, bajo supuestos idealizados es:

$$P_{prod} = \frac{2}{27} \rho S v_w^3 C_L \left( \frac{C_L}{C_{Deq}} \right)^2 \quad (5)$$

Se conoce que para una turbina eólica convencional (CWT, por sus siglas en inglés) el coeficiente de potencia máximo es de 16/27; según el límite de *Betz-Joukowski*, lo que significa que es cuatro veces mayor que el  $C_{P,AWE,max}$ . Sin



embargo, este coeficiente de potencia es solo uno de los factores de rendimiento. La premisa de un AWES es acceder a vientos de gran altitud, vientos más fuertes y que también barren un área mucho más grande en el cielo en comparación con una CWT. De hecho, se cree que el impacto acumulativo de estos últimos factores supera el impacto del coeficiente de potencia, lo que hace que los AWES sean muy atractivos en términos de Costo Nivelado de Energía (LCOE) [6].

## 2.5. Metodología para la evaluación del potencial energético del AWES.

A continuación, se describe la metodología propuesta para evaluar el potencial energético de un sistema de generación eólica aerotransportado, esta se encuentra inspirada en los modelos para evaluación de energía eólica convencionales.

- Obtención de los datos de velocidad del viento horario de una plataforma meteorológica.
- Caracterización de los datos de velocidad del viento en clases y frecuencias en un año promedio.
- Cálculo de la variación de la densidad y la velocidad del viento con la altura.
- Obtención de los parámetros y la distribución de velocidades de *Weibull*  $P(V)$  y frecuencia acumulada  $F(V)$ .
- Obtención del perfil de velocidades del viento, densidad del aire como función de la altura y potencia por unidad de área.
- Obtención de la energía eólica máxima disponible anualmente.
- Obtención de la energía máxima disponible anualmente para distintas relaciones planeo efectivo.

## 3. Evaluación del potencial energético del AWES

### 3.1. Obtención de datos de velocidad del viento horario de una plataforma meteorológica.

En el presente trabajo se propuso la ciudad de Pachuca de Soto, Hidalgo, para realizar la evaluación del recurso eólico, no obstante, la metodología puede aplicarse a cualquier región de análisis.

La información de los datos del viento, a 10 m de altura, se obtuvo a partir de la plataforma meteorológica denominada *MeteoBlue* [11]. Para tener un nivel significativo de representatividad, se obtienen series históricas de más de 30 años y se promedian para disponer un año promedio representativo.

### 3.2. Caracterización de los datos de velocidad del viento en clases y frecuencias en un año promedio.

Para el registro del año promedio se consideran 8760 velocidades del viento registradas de manera horaria, que se clasifica en clases de velocidad del viento desde  $c_l = 0.1$  m/s hasta  $c_k = 17.5$  m/s, con su respectiva frecuencia de clase (Tabla 2).

**TABLA 2.** Caracterización del año promedio de velocidades el viento en clases  $C$  y frecuencias  $n$ .

Clase $c$ , m/s	Frecuencia de clase $n$ , h
0.1	60.44
0.2	77.10
0.3	86.24
...	...
17.50	0.03
Total: 8760	

### 3.3. Cálculo de la variación de la densidad y la velocidad del viento con la altura.

La velocidad del viento que impulsa el ala de un AWES está lejos de ser constante. Por lo tanto, para estimar la potencia promedio de éste, se deben tener en cuenta además de las variaciones temporales del viento, las variaciones con la altura. Estas variaciones de velocidad se obtienen a partir de un modelo atmosférico.

#### Modelo atmosférico

Para determinar la variación de velocidad del viento  $v_w$  con la altura, se utiliza expresión de potencias de mínimos cuadrados:

$$v_w(h) = v_0 \left( \frac{h}{h_0} \right)^\alpha \quad (6)$$

Donde  $v_0$  es la velocidad del viento a una altura determinada  $h_0$  y  $\alpha$  es la rugosidad del terreno [7,8].

Así mismo, la variación de la densidad del aire a una altura determinada se determina a partir de la expresión:

$$\rho = \rho_0 e^{-\left(\frac{h}{h_1}\right)} \quad (7)$$

Donde  $\rho_0 = 1.225$  kg/m<sup>3</sup>,  $h_1 = 8330$  m y  $h$  la altura a la que se desea estimar la densidad.

#### Velocidad del viento a la altura del AWES





Aplicando el modelo atmosférico, es posible ajustar el año promedio de velocidades del viento para un intervalo [500, 1500] m de altura de acuerdo con los límites de funcionamiento de un AWES. Para esto propone corregir las clases de velocidad del viento a 10 metros de altura, de  $c_1$  hasta  $c_k$  (Tabla 2), entonces la ecuación (6) se puede expresar como:

$$c_c(i, j) = c \left( \frac{h}{h_{10}} \right)^\alpha \quad (8)$$

Donde  $h_{10} = 10$  m es la altura de referencia y  $\alpha = 0.14$  la rugosidad del terreno para llanos y terrenos poco accidentados [10]. La matriz  $c_c(i, j)$  resultante al evaluar las clases de velocidad del viento en (8):

$$c_c(i, j) = \begin{bmatrix} 500 & 501 & \dots & 1500 \text{ m} \\ 0.173 & 0.173 & \dots & 0.201 \\ 0.346 & 0.346 & \dots & 0.403 \\ 0.519 & 0.519 & \dots & 0.605 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 30.262 & 30.270 & \dots & 35.293 \end{bmatrix}$$

Una vez alcanzada la matriz de valores de velocidad del viento  $c_c(i, j)$ , se busca obtener un vector de clases mediante el promedio de las clases de velocidad del viento  $i$  para distintas alturas  $j$  mediante la expresión:

$$c_{c,prom} = \frac{1}{l} \sum_{j=1}^l c_c(i, j), \text{ para } i = [1, m] \quad (9)$$

Donde  $m$  y  $l$  son el número total de filas y columnas respectivamente de la matriz  $c_c(i, j)$ , es decir:

$$c_{c,prom} = \frac{1}{1001} \begin{bmatrix} 0.173 + 0.173 + \dots + 0.201 \\ 0.346 + 0.346 + \dots + 0.403 \\ 0.519 + 0.519 + \dots + 0.605 \\ \vdots \\ 30.262 + 30.270 + \dots + 35.293 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.190 \\ 0.379 \\ 0.569 \\ \vdots \\ 33.165 \end{bmatrix} \text{ m/s}$$

## Densidad promedio del aire a la altura de la cometa

Para la obtención de la densidad promedio del aire en Pachuca de Soto Hidalgo, que se encuentra a  $h \approx 2432$  m de altitud, se utiliza la expresión (7), para [2932, 3932] m.

$$\rho_{prom} = \frac{1}{L} \sum_{h=2932}^{3932} \rho_0 e^{-\left(\frac{h}{h_1}\right)} = 0.812 \text{ kg/m}^3$$

Donde  $L$  es el número de mediciones en el intervalo de la sumatoria.

## 3.4. Obtención de parámetros para la distribución de velocidades de Weibull $P(V)$ y acumulada $F(V)$ .

Con base en el conjunto de valores horarios de velocidad de viento ( $v_1, \dots, v_k$ ) definidos en clases ( $c_1, \dots, c_k$ ) que se presentan de manera simultánea ( $n_1, \dots, n_k$ ) entre 0 y 8760 veces (horas que contiene un año) obtenidos anteriormente de la Tabla 3 [10].

**TABLA 3.** Caracterización del año promedio de velocidades el viento en clases  $c$  y frecuencias  $n$ .

Clase $c$ , m/s, para $h = 10$ m	Clase $c$ , m/s para $h = 1000$ m	Frecuencia de clase $n$ , h
0.1	0.190	60.44
0.2	0.379	77.10
0.3	0.569	86.24
...	...	...
17.50	33.165	0.03
		Total: 8760

## Frecuencia relativa.

Para el conjunto de valores de velocidad del viento agrupado en clases  $c$ , se define la frecuencia relativa  $f_i$ , como el cociente de su frecuencia absoluta  $n_i$  entre el número total de datos.

$$f_i = \frac{n_i}{8760} \quad (10)$$

Teniendo en cuenta que:  $\sum_{i=1}^k n_i = N$ ,  $\sum_{i=1}^k f_i = 1$

## Frecuencia relativa acumulada.

Es la suma de las frecuencias relativas en un conjunto de clases definido:

$$F = f_i + f_{i+1} + \dots + f_k = 1 \quad (11)$$

## Distribución de Weibull.

La distribución de la velocidad del viento  $P(v_w)$  se puede describir bien en la mayoría de los lugares mediante una función de densidad de probabilidad de Weibull.

$$P(v_w) = \frac{k}{v_m} \left( \frac{v_w}{v_m} \right)^{k-1} e^{-\left(\frac{v_w}{v_m}\right)^k} \quad (12)$$

Función definida por los dos parámetros  $k$  y  $v_m$ . Los valores típicos del parámetro  $k$  están entre 1.5 y 2. La velocidad media del viento  $v_{av}$  viene dada por:







$$v_{av} = \int_0^{\infty} v_w P(v_w) dv_w = v_m \Gamma\left(1 + \frac{1}{k}\right) \quad (13)$$

Siendo proporcional al parámetro  $v_m$ . Por tanto,  $v_m$  se puede determinar para una  $v_{av}$  dada, una vez que se conoce el valor de la función gamma  $\Gamma(x)$  [10].

## Parámetros $v_m$ y $k$ de Weibull

Se puede emplear el método de mínimos cuadrados a través de la distribución acumulada  $F(V)$ , si se conocen las velocidades horarias de un año ( $N = 8760$  h):

$$F(V) = 1 - e^{-\left(\frac{v_w}{v_m}\right)^k} \quad (14)$$

Aplicando dos veces el logaritmo natural a la expresión (14) se obtiene:

$$\ln[-\ln(1 - F(v_w))] = -k \ln v_w - k \ln v_m \quad (15)$$

De acuerdo con la ecuación de la recta  $y = kx + B$ , se tiene que:

$$y = \ln[-\ln(1 - F)] \quad (16)$$

$$x = \ln v_w \quad (17)$$

Y las ecuaciones que se utilizan para calcular los coeficientes de la recta son:

$$k = \frac{\sum f_i x_i y_i - (\sum f_i x_i)(\sum f_i y_i)}{\sum f_i x_i^2 - (\sum f_i x_i)^2} \quad (18)$$

$$B = \sum f_i y_i - A \sum f_i x_i \quad (19)$$

La velocidad media  $v_m$  se obtiene a partir de:

$$v_m = e^{-\left(\frac{B}{k}\right)} \quad (20)$$

## Cálculo de los parámetros $k$ , $v_m$

Para el cálculo de los parámetros se aplica el método de mínimos cuadrados a partir de las expresiones (10), (11),

(16) y (17) a las clases de velocidad del viento que se presentan con cierta frecuencia de la Tabla 3.

**TABLA 4.** Resultados de la aplicación del método de mínimos cuadrados a las velocidades del viento y su frecuencia.

Altura, m	$\sum fx$	$\sum f x^2$	$\sum fy$	$\sum fxy$
10	0.807	1.229	-0.522	0.503
1000	1.445	2.668	-0.522	0.169

Los coeficientes de la recta se calculan a través de las expresiones (18), (19) y a partir de (20) se puede obtener el parámetro  $v_m$ .

**TABLA 5.** Parámetros de la distribución de velocidades de Weibull.

Altura, m	$k$	$B$	$v_m$ , m/s
10	1.59	-1.80	3.11
1000	1.59	-2.82	5.88

De acuerdo con lo anterior, se tienen los parámetros  $k$  y  $v_m$  de Weibull, que permiten obtener la velocidad del viento media anual  $v_{av}$  a partir de la ecuación (13).

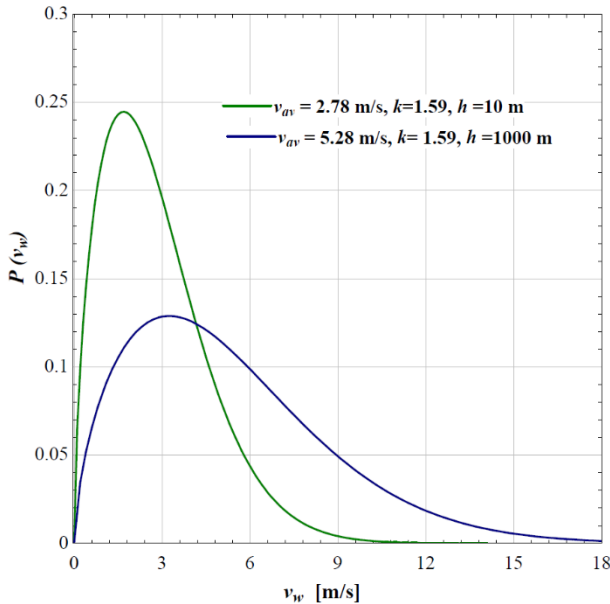
**TABLA 6.** Velocidad media anual del viento  $v_{av}$ .

Altura, m	$v_{av}$
10	2.79 m/s
1000	5.28 m/s

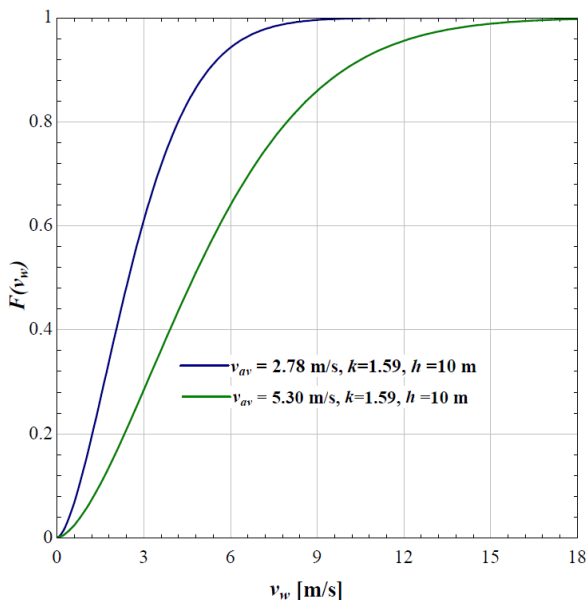
## Obtención de la distribución de velocidades de Weibull $P(V)$ y acumulada $F(V)$ .

A partir de las expresiones (12) y (14) de distribución de la velocidad del viento  $P(V)$  y de distribución acumulada  $F(V)$ , se elaboran las Figuras 5 y 6.





**FIGURA 5.** Distribución de la velocidad del viento  $P(V)$  estimada a lo largo de un año en la ciudad de Pachuca de Soto, Hidalgo.



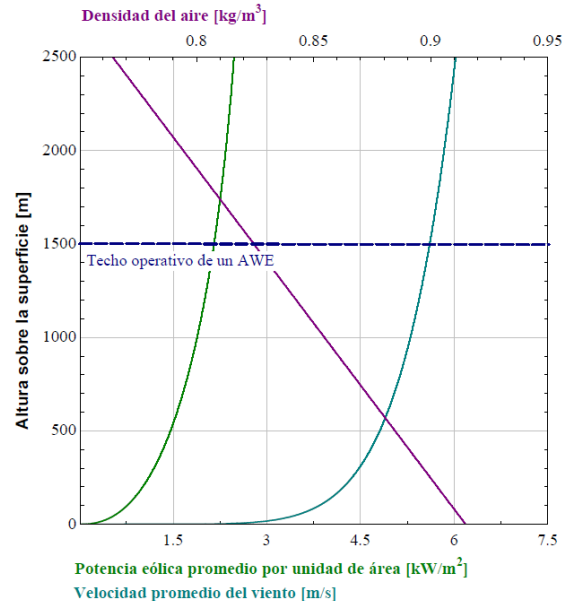
**FIGURA 6.** Distribución acumulada de la velocidad del viento  $F(V)$  estimada a lo largo de un año en la ciudad de Pachuca de Soto, Hidalgo.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. Potencia máxima, velocidad promedio del viento y densidad del aire como función de la altura.

A partir de la expresión (5) se determina la potencia máxima por unidad de área que se puede generar con una superficie aerodinámica atada bajo supuestos idealizados, asumiendo

coeficientes de sustentación y arrastre máximos, esto es  $C_L = 1$  y  $C_{Deq} = 0.07$  [7]. La velocidad promedio del viento y la densidad del aire se determinan usando las expresiones de variación de velocidad del viento y densidad del aire (6) y (7) en función de la altura sobre la superficie y tomando en cuenta que  $v_{av} = 2.79$  m/s a 10 metros de altura (Figura 7).



**FIGURA 7.** Potencia por unidad de área disponible, perfil de velocidad del viento y densidad como función de la altura para la ciudad de Pachuca de Soto, Hidalgo.

### 4.2. Energía máxima disponible anualmente.

A partir de la expresión (5) de potencia máxima  $P$  que se puede generar con una superficie aerodinámica atada bajo supuestos idealizados, es posible obtener la energía máxima para cada clase de velocidad del viento  $c_i$  que ocurre de con cierta frecuencia  $n_i$ , a través de:

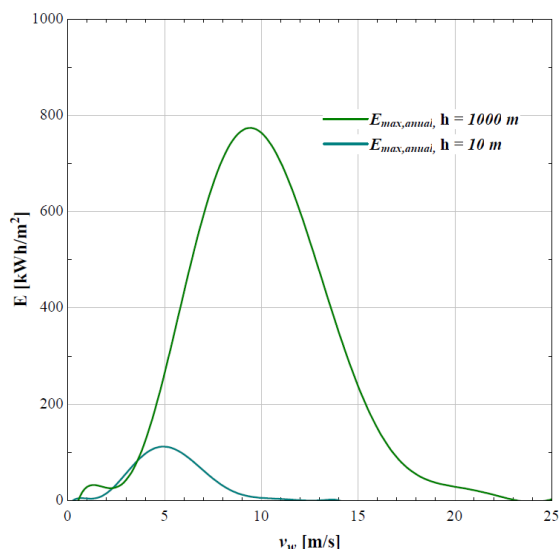
$$E_{max} = \frac{2}{27} \rho S c_i^3 C_L \left( \frac{c_L}{C_{Deq}} \right)^2 n_i \quad (21)$$

Y la energía máxima disponible anualmente se puede estimar con la siguiente expresión:

$$E_{max,anual} = \sum_{i=1}^k \frac{2}{27} \rho S c_i^3 C_L \left( \frac{c_L}{C_{Deq}} \right)^2 n_i \quad (22)$$



De acuerdo con la expresión (21), se evalúan las clases de velocidad de viento  $v_{w,i} \dots v_{w,c}$  y sus respectivas frecuencias absolutas  $n_i \dots n_k$  (Figura 8).



**FIGURA 8.** Energía eólica máxima disponible al evaluar la expresión (21) a partir de los valores de la Tabla 2 y la evaluación del recurso eólico previamente.

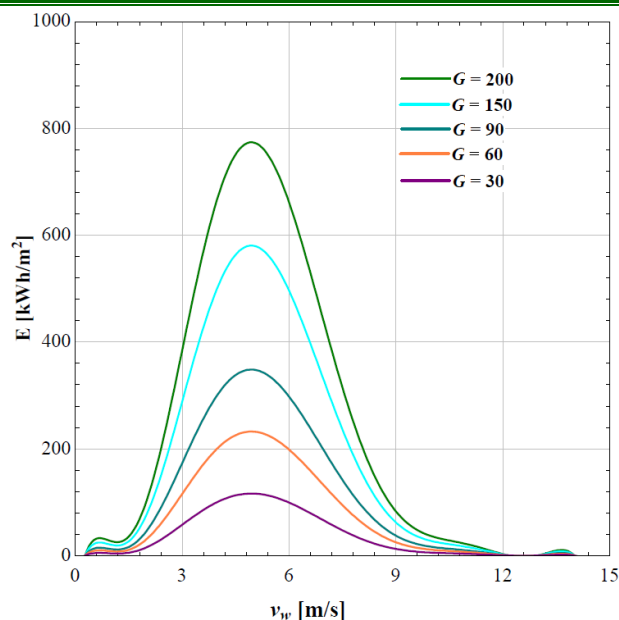
La energía disponible total anualmente es de 34 MWh/m<sup>2</sup> Anual y 5 MWh/m<sup>2</sup> Anual para 1000 m y 10 m respectivamente.

### 4.3. Obtención de la energía máxima para distintas relaciones planeo efectivo promedio.

A lo largo de la metodología planteada se estimaron los valores de potencia y energía disponible bajo condiciones de coeficientes aerodinámicos máximos  $C_L = 1$  y  $C_{Deq} = 0.07$ , al tratarse de un dispositivo aéreo; el planeador estará permanentemente sometido a variaciones de estos. Se denomina relación de planeo efectiva al producto de los coeficientes aerodinámicos:

$$G = C_L \left( \frac{C_L}{C_{Deq}} \right)^2 \quad (23)$$

De acuerdo con los valores máximos de  $C_L$  y  $C_{Deq}$ , este valor adimensional aproxima a 200, intuitivamente se puede esperar que la energía disponible anualmente “real” sea inferior en función de  $G$ .



**FIGURA 9.** Energía disponible al evaluar la expresión (21) para distintos valores de relación de planeo efectivo promedio.

**TABLA 7.** Energía disponible anualmente en función de la variación de la relación de planeo efectivo.

Relación de planeo efectiva $G$	Energía disponible anualmente, MWh/m <sup>2</sup> Anual
200	34
150	25
90	15
60	10
30	5

## 5. ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la tabla 6 podemos observar que el potencial energético de un AWES bajo coeficientes aerodinámicos máximos podría satisfacer hasta 11 veces una tarifa doméstica de alto consumo (3000 kWh/año) por m<sup>2</sup>.

La relación de planeo efectivo promedio mínimo de 30 arroja una energía disponible anualmente de 5,000 kWh anual/ m<sup>2</sup>, resultado que se acerca más a dicha tarifa.

Por otro lado, cuando se trata de sistemas de generación en tierra, se sugiere que el 20% de la energía generada es consumida al posicionar el AWES en su posición inicial, es por esto, que en los resultados de la Tabla 6 se redujo dicho porcentaje de energía disponible.





## 6. CONCLUSIONES

A partir de la metodología propuesta, se determinó la distribución de la velocidad del viento, obteniendo finalmente su potencial energético y la energía anual disponible que puede producir un sistema de generación eólica aerotransportada por metro cuadrado de ala.

La distribución temporal de potencia por unidad de área producida por el sistema permite observar, en primera instancia, que a grandes alturas se puede producir hasta 7 veces más energía que un sistema instalado a 10 metros de altura. Esto demuestra que para sitios o regiones con velocidades de viento bajas; un sistema de generación eólica aerotransportado podría hacer económicamente viable la ejecución de proyectos eólicos. Se asume lo anterior considerando coeficientes aerodinámicos máximos con relación de planeo efectivo  $G$  de 200, la trayectoria de un AWE es variable, lo que implica que sus coeficientes aerodinámicos distan de ser constantes, una producción de energía más realista se obtiene variando la relación de planeo efectivo, una relación intermedia de 90 aún arroja que el sistema produciría hasta 3 veces más energía que un sistema instalado a 10 metros de altura.

Como trabajo a futuro se propone incluir un ciclo de bombeo en la evaluación de la energía disponible anualmente, lo que permitiría obtener un estimado de la energía aprovechable anualmente en un sistema implementado bajo condiciones específicas.

## REFERENCIAS

- [1]. Mark Z. Jacobson. *Review of solutions to global warming, air pollution, and energy security*. Energy & Environmental Science, 2(2):148-173, 2009.
- [2]. Loyd M. *Crosswind kite power*. Journal of Energy 1980;4:106–11.
- [3]. Khan, Z., & Rehan, M. (2016). *Harnessing airborne wind energy: Prospects and challenges*. Journal of Control, Automation and Electrical Systems, 27 (6), 728-740.
- [4]. Argatov, I., Silvennoinen, R. *Structural optimization of the pumping kite wind generator*. Struct Multidisc Optim 40, 585 (2010). <https://doi.org/10.1007/s00158-009-0391-3>.
- [5]. Gupta, Y., Dumon, J., Hably A., 2019, *Power Curve Analysis Of On-ground Airborne Wind Energy Systems*.
- [6]. Kheiri, M., Nasrabad, V. S., & Bourgault, F. (2019). *A new perspective on the aerodynamic performance and power limit of crosswind kite systems*. Journal of Wind

*Engineering and Industrial Aerodynamics*, 190, 190-199.

- [7]. Perez, C., *Design of and Airborne Wind Energy (AWE) Research Platform*. Thesis: S.M. in Engineering and Management, Massachusetts Institute of Technology, System Design and Management Program, 2018. 1721.1/118530.
- [8]. Houska B, Diehl M, *Optimal Control For Power Generating Kites*. 2007 European Control Conference (ECC) 10.23919/ECC.2007.7068861.
- [9]. Ahrens, U., Schmehl, R., Diehl, M., *Airborne Wind Energy*. Springer-Verlag, (2014). ISBN-13: 978-3-642-39964-0.
- [10]. Villarrubia, M., *Ingeniería de la Energía Eólica*, Alfaomega, (2013). ISBN: 978-84267-1580-7.
- [11]. Meteoblue “Weather Close to you” de <https://www.meteoblue.com/>



**Edgar Uriel Solís Magallanes**

Estudiante en el área de propulsión y fluidos del Programa de Posgrado de Maestría en Ingeniería Aeroespacial de la Universidad Politécnica Metropolitana de Hidalgo, en Hidalgo, México. Egresado de la Licenciatura en Ingeniería Mecánica de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Azcapotzalco en la Ciudad de México (2019). Área de investigación en Energías Alternativas, Propulsión y Fluidos.





## Análisis de controlador PID para un motor en CD en el ángulo de azimut para el seguimiento de trayectoria solar

J. CARLOS AGUILAR, WENCESLAO BONILLA, ADRIÁN ZOLOZABAL

Posgrado de Eficiencia Energética y Energías Renovables, División de Ingeniería Mecánica, Mecatrónica e Industrial, Tecnológico de Estudios de Estudios Superiores de Ecatepec, Av. Tecnológico S/N. Valle de Anáhuac, Sección Fuentes, Estado de México, 55210, México

Autor de Correspondencia: J. Carlos ([jcaguilar@tesc.edu.mx](mailto:jcaguilar@tesc.edu.mx)).

**RESUMEN** Una de las problemáticas que se han presentado en los sistemas de conversión de energía solar particularmente los módulos fotovoltaicos es su baja eficiencia en estado estacionario o permanente en una sola posición, por lo que su aprovechamiento máximo solo se logra en un intervalo de dos a tres horas durante el día. En la literatura y en el Laboratorio del Posgrado de Eficiencia Energética y Energías Renovables del Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec (TESE), se ha demostrado que, a través de sistemas de seguimiento de trayectoria solar con uno o dos ejes, el aprovechamiento de los módulos se incrementa hasta un 40% más en las primeras horas del día y durante la tarde, alcanzando el SPPM (Seguimiento del Punto de Potencia Máximo). En la actualidad existe en el mercado una variedad de controladores y actuadores o incluso sistemas completos aplicados al seguimiento solar, a un costo elevado que muchas veces es motivo principal para abandonar proyectos de este tipo, ante tal escenario se realizan estudios de análisis y diseño de controladores para la implementación de motores de Corriente Directa (CD) en configuración en servomotor con señal de modulación de ancho de pulso para el seguimiento de trayectorias. La contribución en este artículo es analizar y diseñar un controlador Proporcional Integral Derivativo (PID) para su integración en un servomotor de CD con condiciones suficientes de corriente y par, aplicado en un seguidor solar de un solo eje en la variación del ángulo de azimut a un ángulo de zenit constante de  $20^\circ$ , con un panel fotovoltaico de 15 watts de generación. Para el desplazamiento y control del servomotor se implementará el método cronológico, que consiste en el desarrollo de algunas ecuaciones dadas en la literatura para el cálculo de la trayectoria solar. Una de las

ventajas de los controladores PID es la compensación de la respuesta estable en un tiempo que se puede determinar en función de la respuesta del motor con la sintonización de las constantes  $K_p$ ,  $K_i$  y  $K_d$ , agregando en la función de transferencia dos ceros y un polo. Son controladores estables hasta cierto punto, tienen mayor presencia en sistemas de control a nivel industrial. Los resultados esperados demostrarán que un controlador PID es una buena opción para el control del servomotor, por su respuesta estable que proporciona en la rotación, una de las ventajas es su gran prestación del modelo al aplicarlo en cualquier tipo de diseño de servomotor de CD para analizar su respuesta y toma de decisiones en la implementación con el método cronológico, considerando las características físicas y eléctricas que involucran el sistema. Se demostrará que los sistemas de un solo eje son buena opción para el mayor aprovechamiento de los módulos fotovoltaicos durante el día.

**PALABRAS CLAVE:** Controlador, Azimut, Trayectoria, Cronológico, Servomotor, PID.

### 1. INTRODUCCION

En la actualidad los sistemas de seguimiento de trayectoria solar juegan un papel muy importante para el aprovechamiento del recurso renovable dado por la incidencia solar en diferentes dispositivos como: espejos parabólicos, concentradores, hornos, celdas fotovoltaicas, etc. Este trabajo está enfocado al desarrollo del modelo matemático del controlador PID por sus prestaciones que ofrece en la respuesta aplicada al servomotor de CD con características eléctricas adecuadas para el seguimiento





solar. Se ha observado que la gran mayoría de las instalaciones de arreglos fotovoltaicos de gran escala, son instalados en una posición permanente entre un ángulo de 19 a 20 grados, según la latitud de la localidad de instalación. La trayectoria solar en la República Mexicana se realiza de *Este* a *Oeste* de acuerdo a la estación del año, la salida del sol en el horizonte se presenta durante las primeras horas del día entre las 6 y 7 de la mañana, durante la tarde se oculta el sol entre las 6 a 8 hrs de la tarde- noche.

## 1.1. Trayectoria del sol.

La trayectoria del sol en la superficie local de la tierra se lleva a cabo en dos ángulos: Altitud ( $\beta$ ), este representa el desplazamiento entre la superficie horizontal de la zona local y el sol. Azimut ( $\Phi_s$ ), es el ángulo de desplazamiento que el sol refleja en la superficie de *Este* a *Oeste*, el punto de referencia se toma en cuenta a partir del eje imaginario que apunta hacia el sur con cero grados ( $0^\circ$ ), antes del mediodía (antes de las 12 hrs) el ángulo es considerado positivo en un intervalo de  $90$  a  $0^\circ$ , después del mediodía el intervalo es de  $0$  a  $90^\circ$ , como se muestra a continuación en la Figura 1.

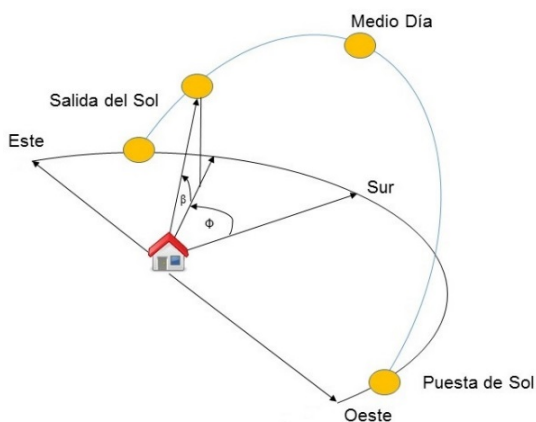


FIGURA 1. Trayectoria solar en la zona local.

Los ángulos  $\beta$  y  $\Phi_s$  tienen dependencia directa con otras variables, como el ángulo de inclinación ( $\delta$ ), este es el ángulo formado entre cualquier punto del ecuador de la tierra y el punto central del sol, dada en la ecuación (1):

$$\delta = 23.45 \text{ Sen } \left[ \frac{360}{365} \right] (n - 81) \quad (1)$$

donde:  $\delta$  es la declinación solar,  $n$  es el número correspondiente al día, a partir del primero de enero.

Las ecuaciones que describen el movimiento de los ángulos de  $\beta$  y  $\Phi_s$  están expresadas en las ecuaciones (2) y (3).

$$\text{Sen} \beta = \text{Cos } L \text{ Cos } \delta \text{ Cos } H + \text{Sen } L \text{ Sen } \delta \quad (2)$$

$$\text{Sen } \Phi_s = \frac{\text{Cos } \delta \text{ Cos } H}{\beta} \quad (3)$$

$$H = \left[ \frac{15}{\text{hr}} \right] (\text{Hora del Día}) \quad (4)$$

Donde:  $L$  es la latitud del sitio,  $H$  el ángulo horario.

En la Figura 2, se representan la declinación de la tierra donde se presentan los intervalos de la declinación solar máxima en fechas importantes durante la estación del año. En este trabajo no se toma en cuenta la ecuación (2), dado que solo se está analizando el servomotor en el seguimiento del azimut.

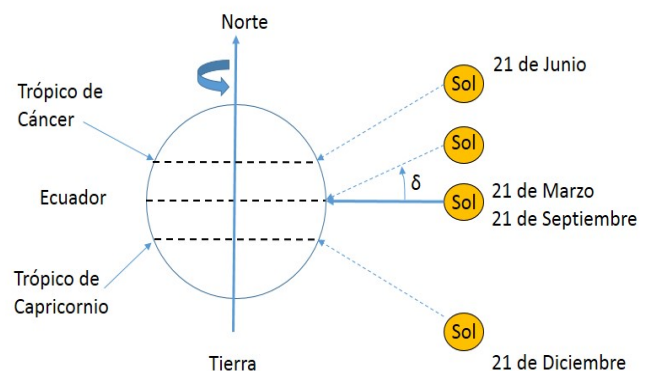


FIGURA 2. Declinación de la tierra durante el año.

## 1.2. Actuadores.

Uno de los elementos más importantes en el seguimiento solar son los actuadores, dispositivos que transforman algún tipo de energía a un desplazamiento mecánico rotacional o lineal, son los encargados de transmitir el movimiento en el posicionamiento del seguidor. Existen diferentes dispositivos empleados como actuadores que dependen del tipo de energía aplicada, estos se clasifican como neumáticos, hidráulicos y eléctricos, también se clasifican según su tipo de alimentación como motores de corriente alterna (CA) o continua (CD), estos últimos tienen mayor aplicación en sistemas de control por su flexibilidad en la manipulación de velocidad, posicionamiento y torque.

## 1.3. Servomotor.

Un servomotor es un actuador de tipo especial que responde a una señal de entrada para ajustar su posición o velocidad, obedece a un maestro (quien envía la señal) y funge como esclavo (efectúa la orden), las características de funcionamiento se muestran en su construcción interna, en la Figura 3, se observa las partes principales que componen un servomotor. Este es un sistema de lazo cerrado que monitorea continuamente la posición de la flecha del motor, por medio de un potenciómetro conectado en la misma flecha a través de un conjunto de engranes, la señal producida en el potenciómetro producto del desplazamiento angular es comparada con la señal de voltaje equivalente de la Modulación de Ancho de Pulso (MAP) suministrada por un circuito externo como señal de control. Antes de su comparación se introduce a un convertidor analógico-digital (DAC) para el acondicionamiento de la señal.

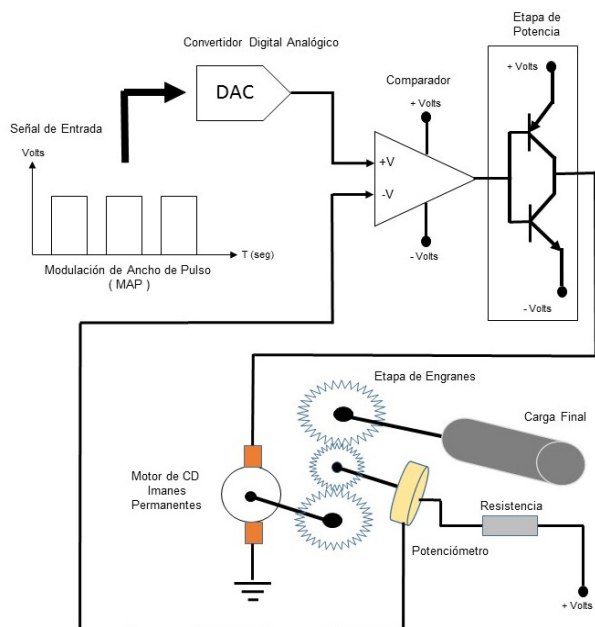


FIGURA 3. Partes principales de un servomotor.

El resultado de la comparación puede tomar dos posibles valores positivo o negativo de acuerdo a la ecuación:

$$Vo = G(+V - -V) \quad (5)$$

Donde: G es la ganancia interna del propio comparador, +V es el voltaje de suministro de la señal MAP, y -V es el voltaje de entrada del potenciómetro, Vo es el resultado de la comparación también llamado error, si éste es positivo el

motor dará un giro en un cierto sentido, de lo contrario si el resultado es negativo el sentido de giro es opuesto al anterior. El desplazamiento angular de la flecha del motor se define en función de la magnitud de la diferencia del error, es decir, si la diferencia es pequeña el desplazamiento angular será pequeño, si la diferencia es mayor entonces el desplazamiento angular de la flecha del motor será mayor. La resultante de la salida del comparador se suministra a la etapa de potencia para proporcionar la corriente y voltaje necesario al motor, el incremento de torque se lleva a cabo en la etapa de engranes para el movimiento de la carga final, el servomotor se puede resumir como un sistema de lazo cerrado con retroalimentación.

El modelo matemático del seguimiento solar se obtiene a partir del diagrama de bloques de la Figura 4.

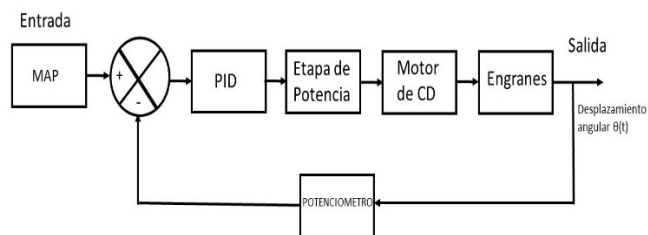


FIGURA 4. Diagrama de bloques del sistema de control.

El modelo matemático del seguimiento solar se obtiene a partir del diagrama de bloques de la Figura 4.

## 1.4 Controlador

Los controladores son sistemas auxiliares que incorporan elementos adicionales para mejorar las características de funcionamiento, con el objetivo de satisfacer las especificaciones de diseño en la acción transitoria y en el estado estable. Existen tres configuraciones principales aplicados a los sistemas de control como son: *Proporcional (P)*, donde el resultado es directamente proporcional al error ( $K_p e(t)$ ). *Derivativo (D)*, cuando se tiene la derivada del error ( $K_d (de(t)/dt)$ ). *Integral (I)*, la salida es proporcional a la integral del error ( $K_i \int e(t)dt$ ). La constante K es un valor de proporcionalidad que se asigna de acuerdo al tipo de controlador.

El controlador Proporcional Integral Derivativo (PID) se realiza con la suma de cada una de las operaciones descritas, lo que aporta un polo en el origen y un par de ceros, de los cuales pueden ser reales, iguales, distintos o complejos. Para que el sistema se mantenga estable se recomienda que las raíces se encuentren en el plano complejo lo más alejado del

eje imaginario del lado izquierdo. La ecuación del controlador PID en función del tiempo se expresa en la ecuación (6):

$$c(t) = K_p e(t) + \frac{K_p}{T_i} \int e(t) dt + K_p T_d \frac{de(t)}{dt} \quad (6)$$

Donde:  $T_i$  y  $T_d$  son factores de proporcionalidad ajustables de tiempo.

## 2. METODOLOGIA

El desarrollo del análisis dinámico del servomotor se realiza considerando los elementos que componen el sistema de retroalimentación, las características del motor, los sistemas de engranes para la disminución de velocidad e incremento de torque. Se toma en cuenta las características mecánicas del sistema de seguimiento solar, donde se acopla el servomotor. Se desarrolla el diagrama de bloques del sistema para obtener el modelo matemático a partir de la función de transferencia en función de la variable compleja y en el tiempo.

Las variables importantes a considerar en este método son:  $V_{MAP}$  y el ángulo de desplazamiento final ( $\theta$ ), como respuesta del motor, a un voltaje de alimentación al servomotor como constante ( $V_s$ ) de 5volts. El modelo resultante puede ser aplicado en los ángulos del seguimiento solar, tomando en cuenta las características mecánicas de inercia y viscosidad de los mecanismos utilizados en el desplazamiento del ángulo azimut.

### 2.1. Desarrollo del modelo matemático.

Los movimientos del servomotor se observan en la figura 5.

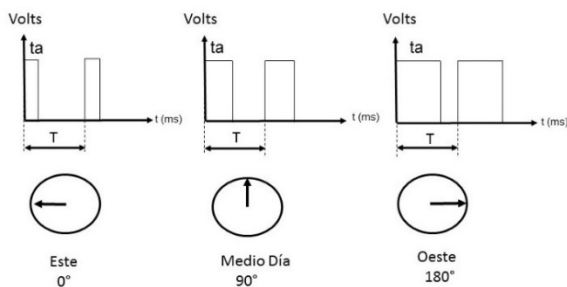


FIGURA 5. Modificación del MAP.

Se muestran los diferentes cambios que existen en la señal MAP a medida que el tiempo cambia en el tiempo alto ( $t_a$ ) con el periodo constante  $T$ , se denota con la expresión:

$$V_{MAP} = \frac{t_a}{T} V_s = D V_s \quad (7)$$

Donde:  $V_{MAP}$  es el voltaje en CD equivalente dado por la MAP,  $T$  es el periodo de la onda cuadrada,  $t_a$  tiempo en el semiciclo en alto, ambos en milisegundos (ms).  $D = t_a/T$  es el ciclo de trabajo y  $V_s$  voltaje de alimentación del servomotor. La etapa de potencia es un arreglo Push Pull con transistores BJT, su función principal es incrementar la corriente y voltaje, denotado por la constante  $k_e$ . El modelo matemático que describe el comportamiento del motor en CD, se obtiene del circuito equivalente de la Figura 6.

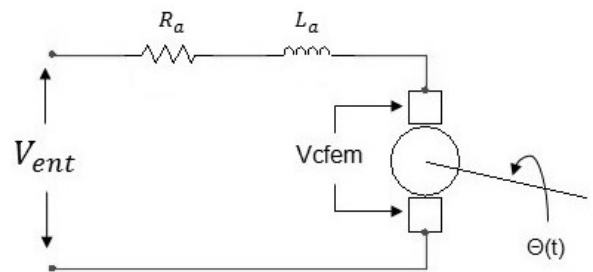


FIGURA 6. Circuito equivalente del motor de CD.

El motor se compone de dos elementos fundamentales el *estator* y *armadura*, el estator se encuentra fijo en la carcasa del motor y es aquel que genera los campos magnéticos estacionarios, para este caso el estator está formado por imanes permanentes, la armadura es la bobina que se encuentra en la misma flecha del motor. Esta se denota por  $R_a$  que representa la resistencia y  $L_a$  inductancia de la armadura. Obteniendo la ecuación de Kirchhoff de voltaje del circuito del motor se tiene:

$$-V_{ent} + V_{Ra} + V_{La} + V_{cfem} = 0 \quad (8)$$

Donde:  $V_{cfem}$  es la contra fem generado en las escobillas que conectan la alimentación a la armadura,  $\theta(t)$  representa el desplazamiento angular de la flecha del motor, en el análisis  $L_a$  es despreciable porque su valor no es significativo en el voltaje de la misma.

Resolviendo la ecuación en función de  $\theta(s)$  y el voltaje de alimentación  $V_{ent}$ , se tiene:

$$\theta(s) = \frac{\frac{Kt}{(Jm)(Ra)}}{s \left[ s + \frac{1}{Jm} \left( Dm + \frac{(Kb)(Kt)}{Ra} \right) \right]} V_{ent} \quad (9)$$

Donde: **Kt** es la constante de proporcionalidad del par del motor, **Kb** es la constante de proporcionalidad de la cfem, **Ra** resistencia de armadura, **Jm** inercia de la armadura y carga, **Dm** amortiguamiento viscoso en armadura y carga final. En las ecuaciones que describen a **Dm** y **Jm** se incluyen los valores de la viscosidad y la inercia de la carga, se considera el sistema de engranes que transmiten el movimiento desde el motor hasta la carga final. (Nise, 2011) (Bolton, 1998).

En la Figura 7, se muestra el servomotor TOWER PRO MG995, con un torque de 0.13N-m a un voltaje de 4.8volts con dimensiones de (40x20 36.5mm) y un peso de 55.2gr. Servomotor utilizado en el seguidor solar, se puede ver los tres pares de engranes de diferentes dimensiones y cantidad de dientes. En la flecha del motor tienen un engrane impulsor N1 = 11 dientes, el primer par de engranes que conecta al motor contiene N2 = 60 y N3= 12, el segundo par se compone de N4=48 y N5=12, el último par N6=48 y N7=16, el engrane final llamado impulsado con N8=47 dientes respectivamente. La etapa de engranes se puede representar en el diagrama de la Figura 8.

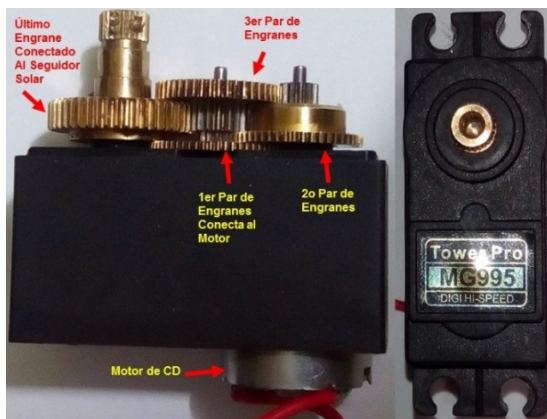


FIGURA 7. Circuito equivalente del motor de CD.

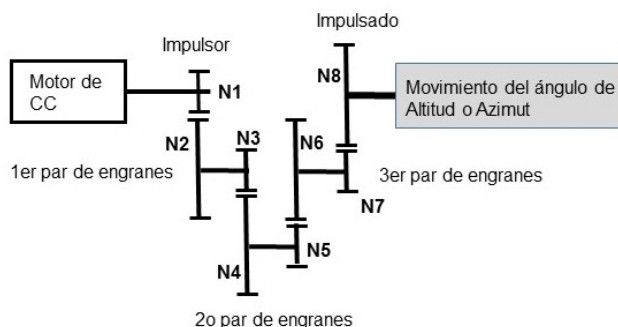


FIGURA 8. Diagrama equivalente de engranes del servomotor.

Para **Jm** y **Dm** se tienen las siguientes expresiones, considerando la etapa de engranes del servomotor. (Benjamin, 1996).

$$J_m = J_a + J_L \left[ \frac{N_1 N_3 N_5 N_7}{N_2 N_4 N_6 N_8} \right]^2 \quad (10)$$

$$D_m = D_a + D_L \left[ \frac{N_1 N_3 N_5 N_7}{N_2 N_4 N_6 N_8} \right]^2 \quad (11)$$

De las ecuaciones (9) y (10), obtenemos los valores de **Jm** y **Dm**. Analizando en la celda fotovoltaica para calcular **JL**, consideramos que la celda fotovoltaica tiene una masa de 1.5 kg y se encuentra conectada en la parte alta del eje de rotación del poste, el servomotor se encuentra en la parte baja del poste.

$$J_L = \frac{mL^2}{12} \quad (12)$$

Donde:

**L** es la distancia del eje de rotación y servomotor en su punto medio de la barra, **m** masa de la celda, se desprecia la masa de cada una de las barras ya que son de aluminio y pequeñas, tenemos:

$$J_L = 1.0125 \times 10^{-3} \text{ kg m}^2$$

Resolviendo el cociente del número de dientes de los engranes:

$$\left[ \frac{N_1 N_3 N_5 N_7}{N_2 N_4 N_6 N_8} \right]^2 = 15.21 \times 10^{-6}$$

Calculando **Jm**

Se proponen los valores de **Ja** y **Da**, valores relativamente pequeños para un motor de CD a 5volts.

$$J_a = 0.0052 \text{ kg-m}$$

$$D_a = 0.1 \text{ N m/s/rad}$$

Realizando la ecuación (9):

$$J_m = 0.0052 + 1.0125 \times 10^{-3} (15.21 \times 10^{-6})$$

$$J_m = 5.20 \times 10^{-3} \text{ kg-m}$$

Calculando **Dm**, la expresión para:



$$D_L = \frac{T}{\omega} \quad (13)$$

donde:

T es el torque y  $\omega$  es la velocidad angular del servomotor.

Sí la velocidad de operación del servo es de  $0.13/60^\circ$ , entonces  $\omega = 8.055 \text{ rad/s}$  y  $T = 0.13 \text{ N-m}$ , datos del fabricante.

Se tiene que:

$$D_L = \frac{0.13}{8.055} = 0.01613 \text{ N m s/rad}$$

Sustituyendo valores en la ecuación (10).

$$D_m = 0.1 + 0.01613 (15.21 \times 10^{-6})$$

$$D_m = 0.1 \text{ N m s/rad}$$

Por lo que  $J_L$  y  $D_L$  se consideran despreciables por que el cociente del número de engranes es una cantidad extremadamente pequeña.

$$J_m = J_a = 0.0052 \text{ kg-m}$$

$$D_m = D_a = 0.1 \text{ N m s/rad}$$

Para el seguidor solar no es necesario agregar otra etapa de engranes para incrementar el torque, ya que el torque máximo que genera el servomotor es de  $0.13 \text{ N-m}$ , cumpliendo con las condiciones del seguidor principalmente de la celda, donde su potencia es de 15 watts, con dimensiones de  $0.4 \text{ m} \times 0.4 \text{ m} \times 0.05 \text{ m}$ . Por lo que su peso máximo del conjunto en movimiento es de aproximadamente de 3kg.

Tomando el modelo del motor, el comparador del amplificador, el desplazamiento angular  $\Phi_s(t)$  como salida y las cargas mecánicas que componen al seguidor, se tiene el diagrama de bloques el diagrama de bloques del servomotor, como se observa en la Figura 9.

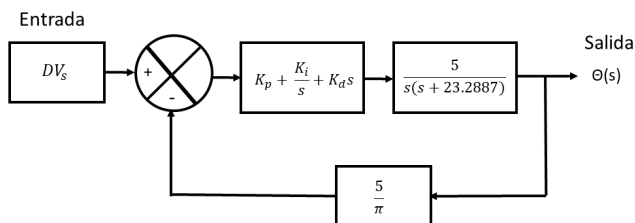


FIGURA 9. Diagrama a bloques del sistema de seguimiento.

Sustituyendo la Ecuación (7) en la (5) se tiene la ecuación:

$$V_e = G(V_{MAP} - V_p) \quad (14)$$

Dónde:  $V_e$  es el voltaje del error generado en el comparador,  $V_p$  voltaje en el potenciómetro interno del servomotor puede tomar un valor máximo de 5volts y  $G = 1$ , dado que su ganancia es infinita,  $V_e$  tomará un valor máximo de 5Volts igual a  $V_s$ .

Considerando los valores para cada constante del controlador PID, se tiene que:  $K_p = 80$ ,  $K_i = 10$  y  $K_d = 1$ , son valores que estabilizan el sistema por lo que se tiene en el controlador PID  $= \frac{(s^2 + 80s + 10)}{s}$ , realizando la sustitución al diagrama de bloques de la figura 9, se tiene la función de transferencia del sistema de seguimiento en la ecuación (15)

$$\frac{DV_s(s)}{\theta_s(s)} = \frac{5}{\pi} \left[ \frac{(s + 0.13)(s + 79.87)}{s^3 + 33.2887s^2 + \frac{800}{\pi}s + \frac{100}{\pi}} \right] \quad (15)$$

Con la implementación de la herramienta de Simulink de Matlab® para la validación de los resultados del comportamiento del sistema de control, se diseñó el diagrama del sistema de control de posición ver Figura 10, aplicando señales tipo escalón de entrada con amplitud  $V_{MAP}$ , donde  $K = 5/\pi$  es la retroalimentación del sistema o el modelo físico del potenciómetro.

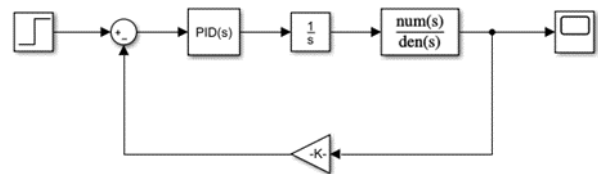


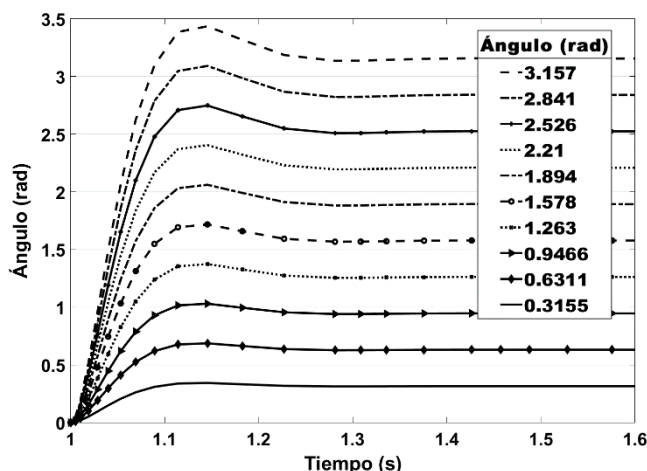
FIGURA 10. Validación del sistema de control en Simulink.

### 3. CONCLUSIONES

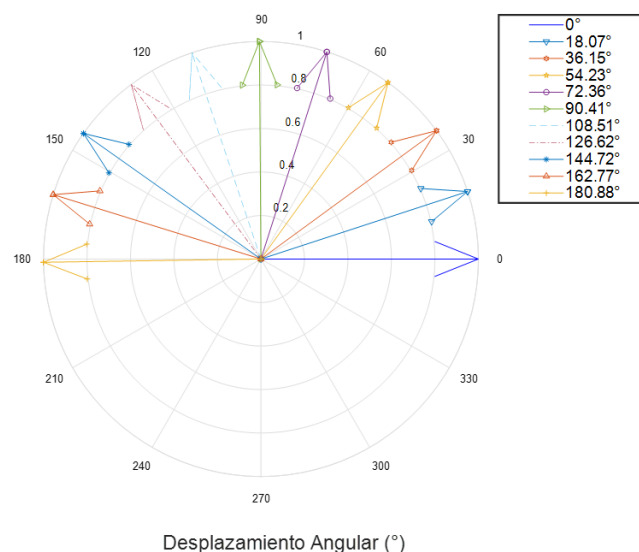
Los resultados obtenidos se muestran en las gráficas de las figuras 11 y 12.







**FIGURA 11.** Gráficas de respuesta del sistema de control de posicionamiento para cada valor diferente de VMAP como escalón



**FIGURA 12.** Gráficas del desplazamiento angular del servomotor acoplado al controlador PID, con  $K_p=80$ ,  $K_i=10$  y  $K_d=1$ .

**TABLA 1.** Desplazamiento  $\Phi_s$  con una entrada variable VMAP, del servomotor

Entrada (VMAP) (Volts)	$\Phi_s(t)$ (rad)	$\Phi_s(t)$ (°)
5	3.157	180.88

4.5	2.841	162.77
4	2.526	144.72
3.5	2.21	126.62
3	1.894	108.51
2.5	1.578	90.41
2	1.263	72.36
1.5	0.9466	54.23
1	0.6311	36.15
0.5	0.3155	18.07
0	0	0

**TABLA 2.** Ángulo de desplazamiento según la hora del día

Tiempo de movimientos en (H)	$\Phi_s(t)$ en grados (°)
7-8	180.88
8-9	162.77
9-10	144.72
10-11	126.62
11-12	108.51
12-13	90.41
13-14	72.36
14-15	54.23
15-16	36.15
16-17	18.07
18-19	0

Los resultados obtenidos muestran que el motor en CD aplicado al controlador PID responde a las señales tipo escalón con amplitud  $V_{MAP}$ , la figura 11, muestra cada una de las gráficas de respuesta sobre amortiguada, que corresponde a cada ángulo de posición que el servomotor tiene que ajustar en el seguimiento solar. La TABLA 1, muestra los valores diferentes que se introducen al sistema de control de la figura 10, la respuesta del sistema son los ángulos mostrado en radianes que posteriormente son convertidos a grados para una vista adecuada del ángulo de desplazamiento. La figura 12, muestra el comportamiento de los desplazamientos que realiza conforme transcurre las horas mostradas en la TABLA 2, cada hora aproximada se tiene un ángulo correspondiente de seguimiento solar en el azimut, se debe de considerar que los ángulos deben de coincidir con las ecuaciones del seguimiento cronológico dadas en las ecuaciones (1) a la (4).

El modelo desarrollado puede aplicarse en el diseño o desarrollo de seguidores para el aprovechamiento solar, considerando las partes mecánicas, la masa de las celdas fotovoltaicas que involucran en los ángulos principales. Podemos simular el modelo antes del diseño para conocer previamente el comportamiento de un servomotor, así como predecir la carga límite que puede soportar antes de su destrucción conociendo las variables principales del sistema. Como aportación principal del modelo se puede diseñar un



sistema servomotor para el seguimiento solar considerando las partes importantes que lo forman.

## REFERENCIAS

- [1]. SENER. *Prospectiva de energías renovables 2016-2030*. CD de México. Secretaría de Energía. (2016).
- [2]. Konrad, M. (2014). *Photovoltaics. Fundamentals, Technology and Practice*. United Kingdom: wiley.
- [3]. Lorenzo, D. Pérez, M. Ezpeleta, A. & Acedo, J. *Design of Tracking Photovoltaic Systems whit a Single Vertical Axis*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 10, 533-543, (2002).
- [4]. Pouleka, V. Librab, M. *New solar tracker*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 51, 113-120. (1998).
- [5]. Clifford, M. Eastwood, D. *Design of a novel passive solar tracker*, Solar Energy, 77, 269-280, (2004).
- [6]. Cemil S, *Multi-axes sun-tracking system with PLC control for photovoltaics panels in Turkey*, Renewable Energy, 34, 1119-1125, (2009).
- [7]. Rubio, F. Ortega, M. Gordillo, F. & Lopez, M, *Application of new control strategy for sun tracking*, Energy Conversion and Management, 48, 2174-2184. (2007).
- [8]. Gilbert, M. *Renewable and Efficient Electric Power Systems*, New Jersey: John Wiley & Sons, (2004).
- [9]. John, A. William, A. *Solar Engineering of Thermal Processes*. New Jersey: John Wiley. (2013).
- [10]. Bolton, W. *Mechatronics, electronic control systems in mechanical and electrical engineering*, Canada: Prentice Hall. (2008).
- [11]. Ogata, K. *Ingeniería de control moderno*. España: Prentice Hall, (2010).
- [12]. Norman, S. *Control systems engineering*. USA: John Wiley. (2011).
- [13]. Bolton, W. *Control Engineering*. England: Prentice Hall, (1998).
- [14]. Benjamin, C. *Sistemas de control automático*. México: Prentice Hall. (1996).
- [15]. Dorf, R. Bishop, R. *Modern Control Systems*, USA: Prentice Hall. (2011).
- [16]. Stephen, J. *Máquinas Eléctricas*, México: Mc Graw Hill, (2012).
- [17]. Nadia AL-Rousan, Nor Ashidi Mat Isa, Mohd Khairunaz Mat Desa, *Advances in solar photovltatics tracking systems. A review*, Renewable and Sustainable energy Reviews, Vol. 82, pp. 2548-2569, (2018). 10.1016/j.rser.2017.09.077.
- [18]. B.Y. Zhao, Z.G.Zhao, Y. Li, R.z.Wang, R.A.Taylor, *An adaptive PID control method to improve the power tracking performance of solar photovoltaics air-conditioning systems*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 113, (2019). 10.1016/j.rser.2019.109250.
- [19]. Sonam Dorji, Dekar Wangchuk, Tshering Choden, Tandin Tshewang, *Maximum power point Tracking of solar photovoltaic cell using Perturb & Observe and fuzzsy logic controller algorithm for boost convert and quadratic boost converter*. Materials Today: Proceedings, Vol. 27, pp. 1224-1229, (2020). 10.1016/j.matpr.2020.02.144.
- [20]. Voon Oon, Ming-Hui Tan, Chee- Wong, Kok Keong Chong, *Optimization study of solar farm layout for concentrator photovoltaic system on azimuth elevation sun-tracker*, Solar Energy, Vol. 204, pp.726-737, (2020). 0.1016/j.solener.2020.05.032.
- [21]. Afshan Ilyas, M. Rizwan Khan, Mohammad Ayyub, *FPGA based real-time implementation of fuzzy logic controller for maximu power point tracking of solar photovoltaic system*, Optik, Vol. 213, (2020). 10.1016/j.ijleo.2020.164668.





## Wavestar: Un convertidor de energía del oleaje viable para el Golfo de México

MARCO J. ULLOA<sup>1</sup>, REBECA C. HERNÁNDEZ-GOITORTUA<sup>1</sup>, RODOLFO SILVA<sup>2</sup>, EDGAR MENDOZA<sup>2</sup>, ANGÉLICA FELIX<sup>2,3</sup> Y MIQUEAS A. DÍAZ-MAYA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Politécnico Nacional, Centro de investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Altamira, Altamira, 89600, México

<sup>2</sup>Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ingeniería, Coyoacán, CDMX, 04510, México

<sup>3</sup>Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Alcaldía Benito Juárez, CDMX, 03940, México

Autor de Correspondencia: Marco J. Ulloa (e-mail: mulloa@ipn.mx).

**RESUMEN** El promedio anual de la potencia del oleaje en el Golfo de México es menor de 10 kW/m, mucho menor que la correspondiente en las latitudes medias del hemisferio norte (40-60° latitud N), donde puede variar entre 30 y 90 kW/m. Las tecnologías actuales que convierten la energía del oleaje en electricidad se han desarrollado e implementado principalmente para dichas latitudes. ¿Qué tipo de tecnología sería adecuada para las condiciones del oleaje en el Golfo de México? En este trabajo se evaluó el potencial anual de la energía producida por cinco convertidores de energía del oleaje denominados *Pelamis*, *Oceantec*, *Wavestar*, *RM5-Oswec* y *AA-Wpa*. El potencial de energía generada frente al Puerto Industrial de Altamira se calculó utilizando datos horarios de altura significativa y periodo pico extraídos de ERA5 (*ECMWF atmospheric reanalysis*). Para ello se multiplicaron las distribuciones bivariadas de los estados del mar y la matriz de potencia de cada convertidor. Los datos mostraron que la altura de ola significativa varió entre 0.2 y 5.3 m y el periodo pico entre 2.6 y 13.3 s en una serie temporal que cubre de 2016 a 2020. La potencia del oleaje varió de 0.1 a 128.3 kW/m, con un valor promedio de  $4.1 \pm 7.3$  kW/m y un coeficiente de variación de 1.8. Los potenciales de energía generada y factores de capacidad máximos fueron, en orden respectivo, 224 MWh/año y 3.4% (*Pelamis*), 402 MWh/año y 9.1% (*Oceantec*); 930 MWh/año y 17.6% (*Wavestar*); 215 MWh/año y 6.8% (*RM5-Oswec*); y 159 MWh/año y 10.1% (*AA-Wpa*). Consecuentemente, la tecnología de los absorbedores puntuales con múltiples elementos flotantes oscilatorios, montados en una estructura flotante del tipo *Wavestar* (potencia nominal de 600 kW), es la tecnología que podría ser implementada en el Golfo de México con altas probabilidades de éxito.

**PALABRAS CLAVE:** Energía marina, Energía del oleaje, Convertidores de energía del oleaje, Golfo de México, Tamaulipas.

### 1. INTRODUCCIÓN

Tradicionalmente, los dispositivos que convierten la energía del oleaje en electricidad se han desarrollado y probado en regiones del planeta donde el promedio anual del potencial teórico asociado al oleaje presenta valores máximos, esto es, en las latitudes medias del hemisferio norte. En regiones con menor energía del oleaje, como es el caso del Golfo de México [1, 2], se ha sugerido que el convertidor de energía del oleaje (CEO) denominado *Pelamis* es una buena opción para abastecer de energía eléctrica a plataformas petroleras ubicadas costa afuera [3, 4]. El objetivo del presente trabajo es evaluar qué otros tipos de tecnologías de CEOs podrían implementarse/adecuarse a las condiciones del oleaje en el Golfo de México, particularmente frente al Puerto Industrial de Altamira (PIA), Tamaulipas. Los CEOs que se exploran en este trabajo son: *Pelamis* [4], *Oceantec* [5], *Wavestar* [6], *RM5-Oswec* [7] y *AA-Wpa* [8].

#### 1.1. Los convertidores de energía del oleaje.

Los CEOs son dispositivos que capturan la energía mecánica generada por el movimiento del oleaje y la convierten en electricidad. Existe una gran diversidad de clasificaciones que pueden consultarse en la referencia [9].

*Pelamis* consta de 3 a 5 secciones cilíndricas con un diámetro de 4 m y una longitud de 36 m, unidas por articulaciones flexibles que permiten rotar las secciones individuales [10]. Los cilindros se colocan paralelos a la dirección del oleaje, cada uno sumergiéndose y emergiendo gradualmente con el paso de la ola. El peso aproximado del *Pelamis* puede alcanzar 1500 t.

*Oceantec* consiste de una estructura o casco alineado con el frente de onda, de manera que el movimiento inercial que producen las olas induce el movimiento de un dispositivo giroscópico que alimenta un generador eléctrico [5]. La longitud del casco varía entre 40 y 60 m, con un peso aproximado de 5 t.





*Wavestar* cuenta con múltiples boyas, cada una de ellas conectada a una plataforma a través de brazos. Tiene la ventaja de poder instalarse sobre una base firme colocada sobre un rompeolas o sobre una plataforma fija al fondo del mar mediante pilotes cilíndricos [6, 11]. El diámetro de las boyas es de 5 m, la longitud de los brazos de 10 m y el peso total varía entre 1000 y 1600 t. Los flotadores suben y bajan con el movimiento ascendente y descendente de las olas, los cuales transfieren su movimiento a un sistema hidráulico que, a su vez, produce la rotación de un generador para generar electricidad.

*RM5-Oswec* aprovecha el movimiento de vaivén del oleaje para girar un alerón alrededor de un marco de soporte anclado con tensores al fondo del mar [7]. La altura del alerón es de 19 m y la amplitud de 25 m, en tanto que las dimensiones del marco que lo sostiene son 45 m × 29 m. El alerón está conectado a un eje con un diámetro de 3 m que gira contra el marco de soporte. El movimiento rotacional relativo inducido por el oleaje incidente hace rotar el eje a través del alerón, a fin de convertir la energía del oleaje en energía eléctrica. El *RM5-Oswec* está diseñado para las condiciones del oleaje en la bahía de Humboldt, California.

*AA-Wpa* es un diseño conceptual para las condiciones del oleaje en el sur de Texas (Golfo de México), consiste de una boya cilíndrica que oscila verticalmente a través de un marco sólido fijo durante su interacción con el oleaje [8]. El cilindro es hueco, con entrada y salida equipada con válvulas unidireccionales cerca de su base sumergida en el mar. Las válvulas se abren cuando el periodo del oleaje es mayor que cierto periodo crítico y se cierran cuando el periodo es menor que dicho periodo crítico. Lo anterior permite la resonancia con dos frecuencias diferentes del oleaje. No considera un mecanismo específico de conversión de la energía mecánica del oleaje en energía eléctrica. El diseño se conoce como CEO autoajustable porque cambia su inercia mediante el lastrado y deslastrado con agua marina.

## 2. METODOLOGÍA

Los datos horarios de oleaje para el periodo 2016-2020 se obtuvieron de la base de datos de acceso libre *ERA5* (*European Centre for Medium-Range Weather Forecast atmospheric reanalysis v5*), producidos por *Copernicus Climate Change Service*. El sitio de interés para la colocación del CEO se encuentra sobre la isobata de 130 m a una distancia aproximada de 40 km del PIA, en la coordenada 22.5°N y 97.5°O. Para el análisis de los datos se utilizó la altura de ola significativa (valor promedio de una tercera parte de las olas más altas en un registro de oleaje) y el periodo pico (valor que

corresponde a la frecuencia donde se encuentra la energía máxima del oleaje).

Los estados del mar para cada año se representaron con una distribución bivariada de la frecuencia de ocurrencia para la altura significativa y el periodo pico. La matriz de potencia determina la potencia que cada CEO puede absorber en función de la altura significativa,  $H_s$ , y el periodo pico,  $T_p$ , o bien entre  $H_s$  y el periodo de energía,  $T_e$ , que corresponde al periodo de una ola monocromática cuya altura es igual a la altura significativa y contiene la misma energía que el estado del mar que se esté estudiando. Las matrices de potencia son dadas por los diseñadores/fabricantes de los CEOs.

El potencial de energía generado, es decir, la energía producida por cada CEO durante cierto periodo de tiempo  $\Delta T$ , en kWh, se obtuvo mediante la ecuación (1):

$$E = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^{n_T} \sum_{j=1}^{n_H} p_{ij} P_{ij} \Delta T, \quad (1)$$

Donde  $p_{ij}$  es el porcentaje de ocurrencia del estado del mar y  $P_{ij}$  la potencia absorbida por el CEO en el  $i$ -ésimo periodo de clase e  $i$ -ésima altura de clase,  $n_T$  es el número de intervalos de clase del periodo pico o del periodo de energía y  $n_H$  el número de intervalos de clase de la altura significativa. El cálculo de la ecuación (1) es la multiplicación de la matriz del estado del mar por la matriz de potencia del CEO.

Los indicadores utilizados para evaluar el potencial de energía del oleaje y el desempeño de los CEOs se definen a continuación. La potencia del oleaje,  $P_O$ , o flujo de energía por metro de cresta de ola (kW/m) es dado por la ecuación (2):

$$P_O = \frac{\rho g^2}{64\pi} T_e H_s^2, \quad (2)$$

Donde  $\rho=1025 \text{ kg/m}^3$  es la densidad del agua marina,  $g$  es la aceleración debida a la gravedad. La relación entre  $T_e$  y  $T_p$  es dada por:  $T_e = \alpha T_p$ , donde  $\alpha$  es una constante de proporcionalidad que depende de la forma del espectro de energía [12, 13]. En general, el valor de  $\alpha$  aumenta a 1 al disminuir la anchura del espectro de energía [12]. En el presente trabajo se utiliza  $\alpha = 1$  por consideraciones prácticas, lo cual equivale a considerar un espectro de energía angosto. Aunque dicho valor pudiera sobrestimar el valor de  $P_O$ , el error en el periodo es menos importante que el error en la altura de acuerdo a la ecuación (2). El coeficiente de variación,  $C_V$ , compara la variabilidad de la potencia del oleaje a través de la desviación estándar  $\sigma$  con la potencia promedio  $\overline{P_O}$  de acuerdo a la ecuación (3):

$$C_V = \frac{\sigma}{\overline{P_O}}, \quad (3)$$





El almacenamiento total de energía de las olas por unidad de área,  $E_t$ , es dado por la ecuación (4):

$$E_t = \overline{P_o} t, \quad (4)$$

Donde  $t$  es el número total de horas de un año no bisiesto (8760 h) o bisiesto (8784 h). El almacenamiento explotable de energía por unidad de área,  $E_e$ , es a su vez dado por la ecuación (5):

$$E_e = \overline{P_o} t_e, \quad (5)$$

Donde  $t_e$  es el número total de horas que corresponden a una potencia del oleaje mayor de 2 kW/m. La ecuación (6) define el factor de capacidad,  $F_C$ , depende de la potencia nominal del CEO,  $P_N$ , y de la potencia producida por el CEO,  $P_p = E/\Delta T$ .

$$F_C = 100 \frac{E}{P_N \Delta T}, \quad (6)$$

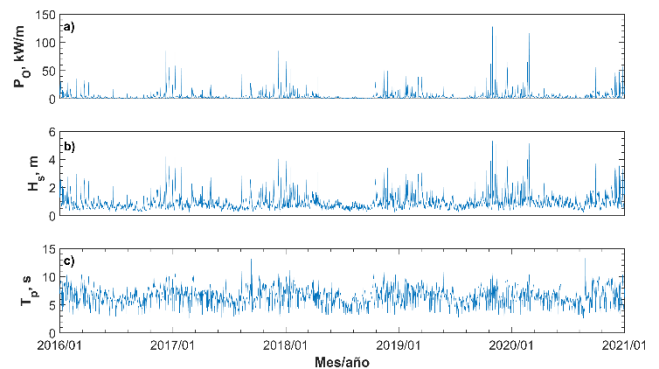
La potencia nominal es la potencia máxima que puede producir un convertidor. El factor de capacidad determina la fracción de tiempo que el CEO estará operando a total capacidad en el sitio de interés.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

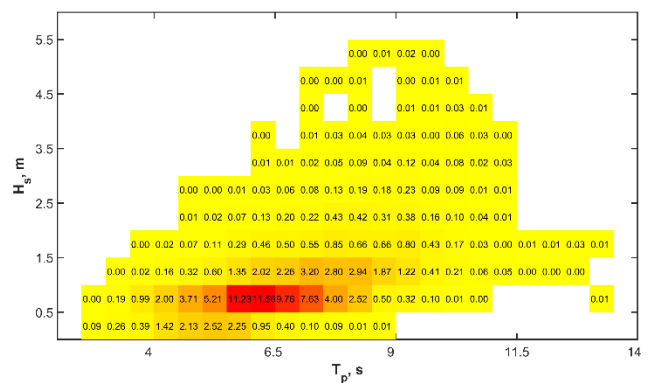
En la Figura 1 se muestran las series de tiempo de 2016 a 2020 de los parámetros del oleaje  $H_s$  y  $T_p$ , así como su potencia teórica. Se observan pulsos energéticos de corta duración asociados con la propagación de sistemas frontales atmosféricos conocidos como frentes fríos o “nortes”. La potencia máxima fue de 128.3 kW/m y la potencia promedio de  $4.1 \pm 7.3$  kW/m con un coeficiente de variación de 1.8. El valor de  $C_v$  indica alta variabilidad temporal del oleaje, lo cual afecta la viabilidad de instalar CEOs que, en general, requieren condiciones del oleaje más estables ( $C_v < 1$ ). La altura significativa varió entre 0.2 m y 5.3 m y, el periodo pico en el intervalo 2.6-13.3 s. El almacenamiento total de energía obtenido con la ecuación (4) fue 36 MWh/m.

La matriz de probabilidad de los parámetros del oleaje de 2016 a 2020 se muestra en la Figura 2. Los intervalos de clase del oleaje significativo  $H_s$  y  $T_p$  con mayor frecuencia de ocurrencia (40.2 %), en orden respectivo, se encuentran entre 0.5 m y 1.0 m, así como entre 5.5 s y 7.5 s. Las condiciones del oleaje más energético, por ejemplo, aquellas con alturas significativas mayores de 2 m y porcentajes de ocurrencia muy bajos, no contribuirían de manera importante a la generación de energía. Sin embargo, lo anterior depende del tipo de CEO

que se utilice y si éste es capaz de trabajar con una eficiencia aceptable durante la ocurrencia de dichos porcentajes bajos. Las condiciones de eventos extremos se presentan generalmente durante la temporada de frentes fríos, principalmente en los meses de octubre a abril de cada año.



**FIGURA 1.** Series tiempo de parámetros del oleaje durante el periodo 2016-2020: a) potencia del oleaje; b) altura significativa; y c) periodo pico.



**FIGURA 2.** Matriz de probabilidad de ocurrencia de los parámetros del oleaje durante el periodo 2016-2020.

El término “aguas profundas” se determina comparando la profundidad del agua,  $h$ , con la longitud de onda,  $L$ , la cual es función el periodo de la ola,  $T$ , esto es,  $h \geq gT^2/4\pi$ . Ignorar los periodos con menor porcentaje de ocurrencia, es decir, aquellos que se encuentren en periodos mayores de 9.5 s y que representan el 2.4 % (Figura 2), implica que, al mover el sitio de interés de la isobata de 130 m a la isobata de 70 m, se tendría un error relativo porcentual en profundidad de  $100 |(70 \text{ m} - 130 \text{ m})/130 \text{ m}| = 46 \%$ , lo cual podría no impactar de forma importante al potencial de energía.



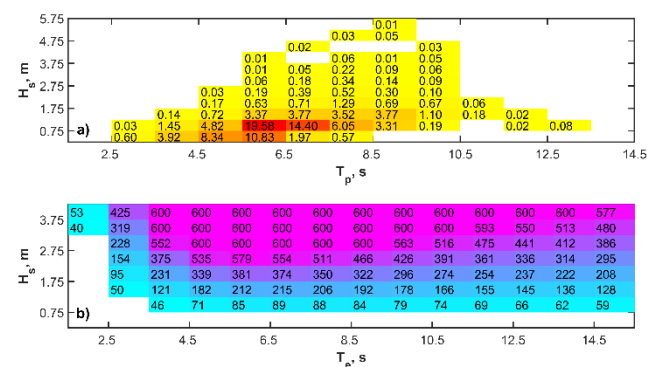
**TABLA 1. Energía producida para cada CEO en MWh para cada año y factor de capacidad en porcentaje (valores entre paréntesis).**

CEO	2016	2017	2018	2019	2020
<i>Pelamis</i>	135 (2.0)	140 (2.1)	150 (2.3)	205 (3.1)	224 (3.4)
<i>Oceantec</i>	221 (5.0)	234 (5.3)	261 (5.9)	344 (7.8)	402 (9.1)
<i>Wavestar</i>	607 (11.5)	639 (12.2)	642 (12.2)	819 (15.6)	930 (17.6)
<i>RM5-Oswec</i>	145 (4.6)	151 (4.8)	151 (4.8)	198 (6.3)	215 (6.8)
<i>AA-Wpa</i>	106 (6.8)	111 (7.1)	117 (7.5)	133 (8.5)	159 (10.1)

En la Tabla 1 se muestran los valores del potencial de energía obtenido de la ecuación (1) en MWh/año y el factor de capacidad calculado con la ecuación (6). Sobresale el CEO *Wavestar*, con valores promedio de energía y factor de capacidad de  $727 \pm 171$  MWh/año y  $13.8 \pm 2.6$  %, respectivamente. Entonces, el *Wavestar* produciría alrededor de un 14 % de energía con respecto a su máximo teórico (potencia nominal). Se han reportado factores de capacidad entre 5 % y 40 % para los CEOs *Pelamis* y *AquaBuOY*, así como de 25 % para el CEO *Wave Dragon* en las costas de Francia [14, 15], sitios mucho más energéticos que el Golfo de México. En las costas de Islandia y las islas Azores, se han estimado factores de capacidad promedio en invierno, de alrededor de 40 % con *Wave Dragon* y del orden de 13 % con *Wavestar* [16]. En cambio, en el archipiélago de Madeira y en las islas Canarias, también en invierno, los factores de capacidad promedio son aproximadamente de 25 % con *Wave Dragon* y de alrededor de 6 % con *Wavestar* [16]. Lo anterior refleja la estrecha correlación entre el tipo de tecnología de los dispositivos y las condiciones locales del oleaje. Aún para sitios con valores relativamente bajos del promedio de la potencia del oleaje, sería posible capturar y cosechar energía con eficiencia empleando la tecnología adecuada.

Se resalta que aún con porcentajes de ocurrencia pequeños,  $0.06$  % para  $3.75 \leq H_s \leq 4.25$  m y  $7.5 \leq T_p \leq 8.5$  s (Figura 3a), que corresponden a un típico de evento de “norte”, la energía total producida sería de 3 MWh pues el dispositivo trabajaría con su potencia nominal (600 kW). En cambio, para el mismo intervalo de periodos, pero con  $1.25 \leq H_s \leq 1.75$  m y un porcentaje de ocurrencia dos órdenes de magnitud mayor (3.52 %), se produciría una energía total de 64 MWh con el convertidor trabajando con una potencia de 206 kW (Figura 3b). En eventos extremos, los CEOs operan en modo seguro para minimizar daños estructurales y en los anclajes que los mantienen fijos al fondo. Sin considerar la rotura del oleaje, el *Wavestar* podría quizá cosechar energía durante el paso de frentes fríos frente al PIA, o bien, trabajar

en las ventanas de relativamente buen clima entre frentes fríos consecutivos, las cuales duran entre tres y siete días. Una ventaja del *Wavestar* con respecto a los otros CEOs analizados es que puede trabajar con su potencia nominal en las condiciones del oleaje del PIA.



**FIGURA 3. Matrices de probabilidad de ocurrencia y potencial energético. a) parámetros del oleaje del año de 2020; b) potencia del CEO *Wavestar* en kW.**

Ignorando periodos mayores de 9.5 s (porcentaje de ocurrencia de 2.62 %), la energía que se dejaría de producir (55 MWh) representa aproximadamente el 6 % de la energía producida por el convertidor (930 MWh) en 2020. El resultado anterior aporta un valor razonable a la disminución en el potencial de energía al cambiar la posición del sitio de interés a la isobata de 70 m. Lo anterior implica que el sitio de explotación de energía del oleaje estaría más cerca del PIA, requiriendo menor longitud del cable de transmisión. La razón porcentual entre el almacenamiento de la energía explotable y la energía total para el año bisieto 2020, estimado de las ecuaciones (4) y (5), se reduce a una fracción de tiempos:  $100 [(4.9 \text{ kW/m}) (5927 \text{ h})] / [(4.9 \text{ kW/m}) (8784 \text{ h})] = 67$  %. Este valor porcentual es aproximadamente 3-5 veces mayor al estimado en sitios con valores bajos de la potencia del oleaje promedio como el Mar Caspio, el Golfo Pérsico y el Golfo de Omán, donde el CEO *Wavestar*, en comparación con otros dispositivos, produjo la mayor energía promedio anual [17]. La tecnología del *Wavestar* ha sido probada en profundidades que varían entre 10 m y 20 m [11]. En las aguas profundas del Golfo de México, en la Cinturón Plegado Perdido, donde es factible la extracción de petróleo, una plataforma flotante tipo *Wavestar* podría alimentar de electricidad a las plataformas petroleras. En aguas someras, una plataforma fija autoajutable tipo *Wavestar* podría también alimentar de electricidad las plataformas Arenque, Lobina y Jurel, ubicadas en la zona petrolera conocida como Arenque, aproximadamente a una profundidad de 55 m y a



unos 30 km de la desembocadura del río Pánuco. En ambos casos, los convertidores podrían adicionalmente utilizarse para proveer de protección catódica a las plataformas y/o quizá de agua dulce por desalinización. Por otra parte, en el Reino Unido, la energía del oleaje explotable costa afuera se ubica en profundidades entre 43 m y 64 m [9]. Adicionalmente, se considera que la construcción de estructuras costa afuera es más fácil que cerca de la costa porque son menos vulnerables a fallas por la violencia del rompimiento del oleaje [9].

## 4. CONCLUSIONES

La contribución más importante del trabajo es que se ha demostrado que el convertidor *WaveStar* es adecuado para extraer energía del oleaje en sitios con potencia promedio menores de 10 kW/m y alturas significantes del oleaje menores de 5 m, con factores de capacidad que compiten con sitios más energéticos. La tecnología en que se basa el *WaveStar* puede instalarse en la costa sobre tierra firme, en aguas someras y aguas profundas, así como en combinación con al menos un aerogenerador. Aunque se ha utilizado el factor de capacidad como principal criterio para una evaluación rápida de la elección de un dispositivo que podría ser comercialmente viable para el Golfo de México, se requiere complementar el trabajo analizando con otro tipo de criterios que proveen mayor profundidad para elegir sitios potenciales para la instalación de dispositivos. Entre ellos, la variabilidad climática del oleaje, la variación mensual y estacional de la potencia del oleaje en espacio y tiempo, la amplitud de captura, la distancia a los centros de consumo de energía, la longitud de los cables de transmisión, los costos de instalación operación y mantenimiento, el tiempo de vida funcional de los dispositivos e información de las principales rutas de transportación marítima, así como el costo nivelado de energía. Punto débil en la elección de dispositivos superficiales es la inestabilidad de las condiciones del oleaje en sitios con un valor alto del coeficiente de variación. Dichas condiciones son debidas principalmente a la acción de los frentes fríos y los ciclones tropicales. Por ello, no se deben descartar los dispositivos sumergidos. Por su parte, considerar el uso de la energía en aplicaciones de micro-generación es también una vía para el establecimiento de una industria eléctrica renovable en México.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el **Fondo Sectorial CONACYT-SENER-Sustentabilidad Energética** bajo el convenio **249795**, canalizado al **Instituto Politécnico Nacional** mediante el convenio específico de colaboración

**IISGCONV-032-2016** con control interno **SIP-2017-RE/009**.

## REFERENCIAS

- [1]. Gunn K y Stock-Williams C, *Quantifying the global wave power resource*. Renewable energy 44:296-304 (2012). 10.1016/j.renene.2012.01.101.
- [2]. Felix A, Mendoza E, Chávez V, Silva R y Rivillas-Ospina G, *Wave and wind energy potential including extreme events: a case study of Mexico*. Journal of coastal research 85:1336-1340 (2018). 10.2112/SI85-268.1.
- [3]. Haces-Fernandez F, Li H y Ramirez D, *Assessment of the potential of energy extracted from waves and wind to supply offshore oil platforms operating in the Gulf of Mexico*. Energies 11, 1084 (2018). 10.3390/en11051084.
- [4]. Guiberteau K, Lee J, Liu Y, Dou Y y Kozman TA, *Wave energy converters and design considerations for Gulf of Mexico*, Distributed generation & alternative energy journal 30:55-76 (2015). 10.1080/21563306.2015.11667613.
- [5]. F. Salcedo, P. Ruiz-Minguela, R. Rodríguez, P. Ricci y M. Santos, *OCEANTEC: sea trials of a quarter scale prototype*, en Proc. 8th European Wave and Tidal Energy Conference, Uppsala, 2009, pp. 460-465.
- [6]. Santhosh N, Baskaran V y Amarkarthik A, *A review on front end conversion in ocean wave energy converters*, Frontiers in energy 9:297-310 (2015). 10.1007/s11708-015-0370-x.
- [7]. Y.-H. Yu, D.S. Jenne, R. Thresher, A. Copping, S. Geerlofs y L.A. Hanna, *Reference model 5 (RM5): oscillating surge wave energy converter*, Reporte técnico NREL/TP-5000-62861, 2015.
- [8]. Aderinto T y Li H, *Conceptual design and simulation of a self-adjustable heaving point absorber based wave energy converter*, Energies 13, 1997 (2020). 10.3390/en13081997.
- [9]. Farrok O, Ahmed K, Tahlil AD, Farah MM, Kiran, MR y Islam Md.R, *Electrical power generation from the oceanic wave for sustainable advancement in renewable energy technologies*, Sustainability 12, 2178 (2020). 10.3390/su12062178.
- [10]. J.W. Weber, *Wave energy*, en Encyclopedia of Maritime and Offshore Engineering, John Wiley & Sons Ltd, (2018). ISBN: 978-1-118-47635-2.
- [11]. Cascajo R, García E, Quiles E, Correcher A, y Morant F, *Integration of marine wave energy converters into*





- seaports: a case study in the Port of Valencia*, Energies 12, 787 (2019). 10.3390/en12050787.
- [12]. Cornett AM, *A global wave energy resource assessment*, en Proc. of the International Offshore and Polar Engineering Conference, Vancouver, 2008, pp. 6-11.
- [13]. Cahill B y Lewis T, *Wave period ratios and the calculation of wave power*, en Proc. 2<sup>nd</sup> Marine Energy Technology Symposium, Seattle, 2014, pp. 1-10.
- [14]. Guillou N, Lavidas G, y Chapalain G, *Wave energy resource assessment for exploitation – a review*, Journal of Marine Science and Engineering 8, 707 (2020). 10.3390/jmse8090705.
- [15]. Guillou, N y Chapalain G, *Annual and seasonal variabilities in the performances of wave converters*, Energy 165:812-823 (2018). 10.1016/j.energy.2018.10.001.
- [16]. Rusu E y Onea F, *A review of the technologies for wave energy extraction*, Clean Energy 2:10-19 (2018). 10.1093/ce/zky003.
- [17]. Kamranzad B y Hadadpour S, *A multi-criteria approach for selection of wave energy converter/location*, Energy 204, 117924 (2020). 10.1016/j.energy.2020.117924.





## Control de compuestos nitrogenados en la descarga de aguas residuales con oxidación avanzada en dos etapas con ozono y fotocátalisis heterogénea

ALFONSO ESPITIA-CABRERA<sup>1</sup>, FRANCISCO JAVIER BARRÓN-SANTOS<sup>2</sup>, GRISELDA GONZÁLEZ-CARDOSO<sup>1</sup>, BERENICE QUINTANA-DÍAZ<sup>1</sup>,  
PATRICIO ÁVILA-ROJAS<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Energía, CDMX, 02120, México

<sup>2</sup> Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Medicina y Homeopatía, Departamento de Posgrado, Maestría en Ciencias en Salud Ocupacional, Seguridad e Higiene, CDMX, 07200, México

<sup>3</sup> Instituto Tecnológico Superior del Oriente del Estado de Hidalgo, Departamento de Investigación y Posgrado, Apan, Hidalgo, 43900, México

Autor de Correspondencia: Alfonso Espitia-Cabrera (e-mail: aec@azc.uam.mx).

**RESUMEN** Se presentan los resultados de dos pruebas del tratamiento de aguas residuales en una comunidad urbana en Morelia, Michoacán y en una Institución educativa en Apan, Hidalgo, evaluadas por laboratorios oficiales en donde se reduce el nitrógeno orgánico total como suma de nitrógeno amoniacal, nitrógeno Kjeldahl, con una eficiencia mayor al 92 % a nitrógeno gaseoso a través de un tren piloto de 7 litros por minutos de tratamiento de aguas residuales integrado con: pretratamiento, tratamiento primario con coagulación en línea y filtración rápida, tratamiento secundario de doble oxidación avanzada con ozono y fotocátalisis heterogénea y tratamiento terciario con carbón activado. Se compara esta tecnología que ocurre en 10 minutos a través de cuatro reacciones con la tecnología convencional de lodos activados de aireación extendida en donde posterior a la oxidación aerobia del material carbonoso, se reduce a nitrógeno amoniacal con bacterias nitrosomonas en un reactor facultativo y luego a nitrógeno gaseoso con bacterias nitrobacter en otro reactor aerobio, en procesos que ocurren en horas, por lo que este tratamiento no solo es de un costo menor sino que además representa una disminución significativa en el consumo de energía, al eliminar la aireación continua durante las 24 horas del día durante su operación.

**PALABRAS CLAVE:** Fotocátalisis heterogénea, Compuestos nitrogenados, Descargas de aguas residuales.

### 1. INTRODUCCIÓN

En las aguas residuales de origen municipal, además del nitrógeno molecular disuelto, se encuentran compuestos nitrogenados tales como: amoníaco, nitritos, nitratos, ácidos aminados, urea y se han reportado como contaminantes emergentes compuestos nitrogenados tales como 1,6 diamino hexano, bromofeniramina y anfetaminas en descargas de aguas residuales municipales [1].

El origen del Nitrógeno proviene de la atmósfera en donde el 78% es nitrógeno y mediante su fijación biológica llevado a cabo por cianobacterias, azotobacterias, Rhizobia y Frankia o no biológica o natural (descargas eléctricas atmosféricas) o artificial por producción de fertilizantes por el proceso Haber-Bosch [2], circula en el ambiente a través de los siguientes tres procesos o ciclo del nitrógeno por fijación biológica [2,3].

- I. Amonificación, en donde el nitrógeno que ha sido fijado en forma de proteínas vegetales o animales, al consumirse se transforma en materia orgánica residual (heces fecales y urea) y por hidrólisis o descomposición celular se convierte en amoníaco y



eventualmente puede formar parte de aguas residuales, o bien si están presente en el suelo son degradados por bacterias y hongos y los liberan en forma de amoníaco o ion amonio.

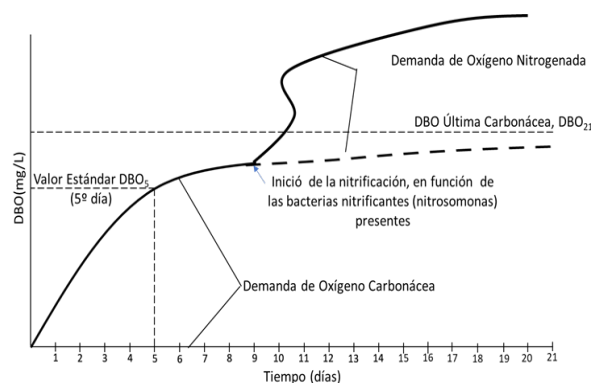
- II. Nitrificación, proceso por el cual varias especies de bacterias presentes en suelo o agua oxidan el amoníaco en dos etapas, liberando energía, en dos fases secuenciales, en donde, el amonio se oxida a nitrito en condiciones facultativas en presencia de nitrosomonas, nitrosococcus, nitrosopira, nitrosovibrio y nitrosolobus o bacterias oxidantes de amonio y en una segunda etapa se oxida a nitratos por bacterias oxidantes de nitritos como nitrobacter, nitrospira, nitrospina, nitrococcus y nitrocystis o bacterias oxidantes de nitrito.
- III. Asimilación, el nitrato por células vegetales y animales se convierte en nitrógeno y subsecuentemente se asimila como aminoácidos, ácidos nucleicos y proteínas en plantas y animales que cuando mueren son procesados nuevamente por microorganismos y se repite el ciclo.

En la química del agua, los compuestos de nitrógeno,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , así como el nitrógeno orgánico, contribuyen al desarrollo de la vida animal y vegetal.

Sin embargo, el nitrógeno amoniacal en exceso puede ser tóxico, niveles mayores de 0.2 mg/L de amoníaco libre disuelto son extremadamente tóxicos para la vida acuática y reducen significativamente el oxígeno disuelto en agua por lo que hay que eliminarlo [4].

La presencia de nitrógeno y fósforo significa un aumento de nutrientes y provoca eutrofización en el agua que estimula un crecimiento acelerado de algas y especies vegetales y lodos a su muerte, con el resultado de trastornos en el equilibrio entre organismos y en la calidad del agua [5].

Por procesos biológicos naturales, el consumo de material nitrogenado ocurre una vez que ha sido eliminada la materia carbonosa como se observa en la siguiente Figura:



**FIGURA 1.** Oxidación natural del material carbonoso y nitrogenado  
Fuente: Adaptado de Wiessman y Hammer, 2005 [6]

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Eliminación del Nitrógeno en Aguas Residuales

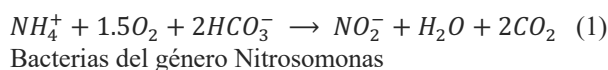
La eliminación del nitrógeno amoniacal en el agua se puede realizar por procesos biológicos y por procesos fisicoquímicos que permiten recuperar y reutilizar el nitrógeno amoniacal como son: adsorción /desorción; precipitación de compuestos insolubles de amonio como la estruvita y el fosfato de amonio y el arrastre de amoníaco por inyección de vapor o aire y su posterior precipitación [2].

La selección del proceso de eliminación es función de la concentración del amoníaco en el agua, en donde con concentraciones menores de 100 mg N/L se recomienda el tratamiento biológico y para concentraciones mayores de 5,000 mg/L el tratamiento fisicoquímico y entre 100 a 5000 cualquiera de los dos. Adicionalmente cuando se tiene una relación de  $\text{DQO/N} > 20$  se sugiere el proceso biológico convencional de nitrificación/desnitrificación [2].

### 2.2. Nitrificación

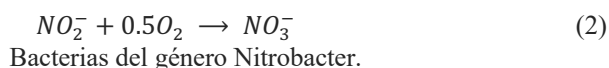
La oxidación biológica del nitrógeno amoniacal que esta mayoritariamente como nitrógeno en el agua residual, ocurre en dos fases y requiere generalmente dos reactores para que ocurra.

Primera fase: oxidación de amonio a nitrito en un medio aerobio:



Segunda fase: oxidación de nitrito a nitrato en un medio aerobio:



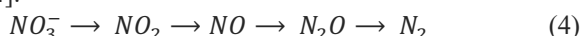


## 2.3. Desnitrificación

La desnitrificación para pasar de nitrato a nitrógeno molecular se lleva a cabo en un medio anaerobio y requiere un sustrato orgánico, con bacterias que utilizan el nitrato como aceptores de electrones, las siguientes ecuaciones muestran el proceso:



Ocurriendo el proceso a través de la siguiente secuencia [4].



En donde el óxido nitroso  $\text{N}_2\text{O}$  es un gas de efecto invernadero que contribuye al cambio climático y que podría estar presente como producto de la reacción.

## 2.4. Oxidación Avanzada

La oxidación avanzada se basa en el radical hidroxilo, que es el segundo oxidante en la naturaleza después del flúor en función de su potencial de oxido-reducción y que se genera in situ, por lo que no es un consumible, la siguiente tabla muestra los oxidantes comunes, como se muestra en la Tabla 1.

**TABLA 1. Potencial de oxido-reducción de oxidantes avanzados y convencionales [7].**

Oxidante	Potencial de Óxido Reducción (mV)
F	3.0
$\text{OH}^\bullet$	2.8
$\text{O}_2^\bullet$	2.42
$\text{O}_3$	2.07
$\text{H}_2\text{O}_2$	1.78
$\text{Cl}_2$	1.36
$\text{O}_2$	1.23

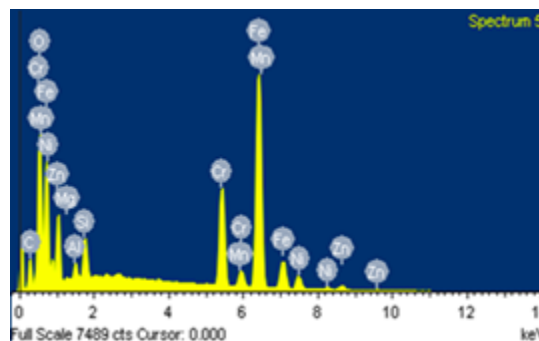
La generación del radical hidroxilo se puede obtener a través de la fotocatalisis, en este trabajo se reporta el uso del fotocatalizador óxido de zinc en una película fina sobre una malla de acero inoxidable 304, US 100, la cual se expone a radiación UV con una longitud de onda de 254 nm. La Figura 2 muestra el proceso:



**FIGURA 2. Proceso de Fotocatálisis [8]**

## 2.5. Fotocatalizador

El material fotocatalítico se fabricó en una celda electroquímica por electrodeposición de acetato de Zinc, como una película fina de hidróxido de zinc ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ) sobre una malla de acero inoxidable con un diámetro de poro de 149 micras y calcinando a  $550^\circ\text{C}$  para obtener el cerámico de óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) con propiedades catalíticas, caracterizando la película por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, MEB. En las Figuras 3, 4 y 5 se muestra la deposición del óxido de zinc sobre la malla de acero inoxidable.



**FIGURA 3. Espectro de energía dispersiva**

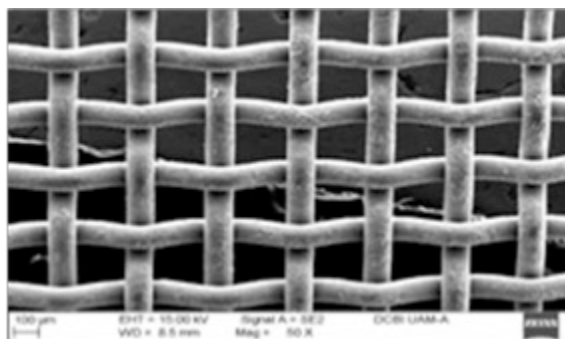


FIGURA 4. MEB 50X de la malla con ZnO.

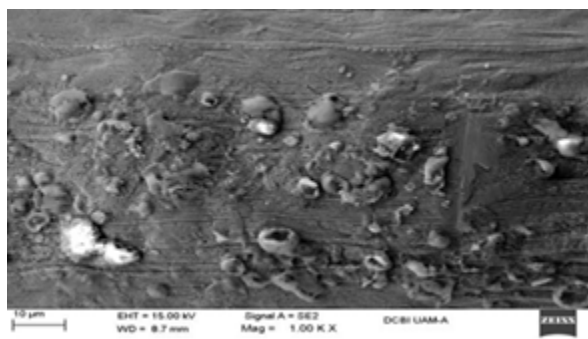
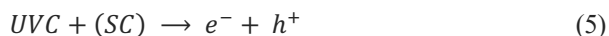


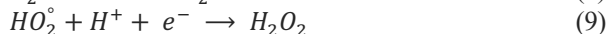
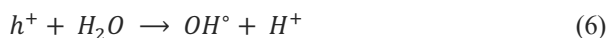
FIGURA 5. MEB 1.0 KX de la malla con ZnO.

## 2.6. Proceso de Fotocatálisis

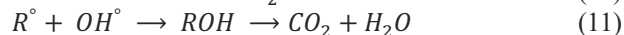
El semiconductor óxido de zinc se IRRADIA con energía ultravioleta con una longitud de onda de 254 nm que supera el ancho de banda prohibida de 3.5 eV. Esta energía al entrar en contacto con un electrón sobre la banda de valencia, lo excita y este migra como electrón libre  $e^-$ , hacia la banda de conducción, dejando un hueco con carga positiva  $h^+$ , como se muestra en la reacción (5)[9].



El electrón libre  $e^-$  y el hueco  $h^+$ , reaccionan en el medio acuoso, generando los oxidantes  $OH^\circ$ ,  $H_2O_2$  y el anión superóxido  $O_2^-$ , como se observa en las siguientes reacciones. [10]



El radical libre hidroxilo,  $OH^\circ$ , puede oxidar a compuestos orgánicos RH de la siguiente manera:



Para realizar las pruebas se construyó una planta piloto de tratamiento de aguas residuales, PTAR por oxidación avanzada en dos etapas para tratar 7 litros por minuto (lpm), integrada por un tren con las siguientes operaciones y procesos unitarios.

1. Pretratamiento por trituración de sólidos suspendidos totales (SST), presentes en el agua cruda con bomba trituradora en el tanque de recepción para eliminar sólidos flotantes.
2. Tratamiento primario para remover con Coagulación en línea con alúmina y filtración rápida en tres etapas: multimedia (grava y arena); antracita y cartucho de poliéster los sólidos disueltos coloidales coagulados y los otros sólidos disueltos agregados al material coagulado.
3. Tratamiento secundario por oxidación avanzada en dos etapas, con ozono y fotocátalisis con óxido de zinc, del efluente del tratamiento primario, para obtener dióxido de carbono por reacciones de óxido-reducción con el oxidante  $OH^\circ$  y nitrógeno gaseoso en reacciones de nitrificación y desnitrificación.
4. Tratamiento terciario de material refractario a la oxidación avanzada por filtración con carbón activado.

En la Figura 6 se muestra de forma gráfica el tren de tratamiento descrito en los párrafos anteriores.



FIGURA 5. Diagrama de bloques del tren de tratamiento de la PTAR por Doble Oxidación Avanzada.

La planta piloto está montada en una plataforma de 2 m<sup>2</sup> y requiere una baja cantidad de energía, 27 amperes, para accionar la bomba trituradora que conduce el agua residual por todo el tren, resaltando que las mallas de acero inoxidable recubiertas por el fotocatalizador tienen una baja caída de presión.

## 3. RESULTADOS



Se han realizado dos pruebas con laboratorios externos operados por organismos gubernamentales en la ciudad de Morelia, Michoacán y en Pachuca, Hidalgo, laboratorios que evaluaron pruebas realizadas en una colonia suburbana de la ciudad de Morelia y en el Instituto Tecnológico Superior de Oriente del Estado de Hidalgo localizado en la ciudad de Apan, Hidalgo (ITESA)

Se presentan los resultados de dos demostraciones en sitio, para tratar las descargas de aguas residuales de la Colonia Lomas de la Maestrans en la Ciudad de Morelia el 8 de noviembre de 2019 y de ITESA en Apan.

En la Tabla 2 se observan los resultados del Laboratorio de Ensayo del Departamento de Calidad del Agua del Organismo Operador de Agua Potable y Saneamiento (OAAPAS) de la Ciudad de Morelia, con registro ante la EMA AG-0781-084/16, con muestras tomadas por su personal con registros 169R (influyente) y 170R (efluente).

**TABLA 2. Resultados de la prueba en Lomas de la Maestrans.**

Parámetro	Unidad	Resultados		**Eficiencia (%)
		Influyente	Efluente	
pH	Unidades pH	7.2	6.6	N/A
Conductividad Eléctrica	µS/cm	1064	1361	-27.91
Material Flotante	-	NA	N/A	N/A
Temperatura	°C	24	25	N/A
Coliformes fecales	*NMP/100 mL	6422835	2400	99.996
Grasas y aceites	mg/L	33.96	2.24	93.4
Sólidos Sedimentables	mL/L	0.3	<0.1	66.67
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	156	<9.64	93.82
Demanda Química de Oxígeno	mg/L	561.08	<92.42	83.53
Nitrógeno Kjeldhal Total	mg/L	53.9	0.16	99.7
Nitrógeno Orgánico	mg/L	1.94	N.D.	100
Nitrógeno Amoniacal	mg/L	51.96	0.16	99.69
Fósforo Total	mg/L	11.2	0.87	92.23
Nitratos	mg/L	0.44	0.18	59.09

\*NMP/100mL Número Más Probable por cada 100 mililitros de muestra.

\*\*La eficiencia fue calculada teniendo en cuenta los Límites Máximos Permisibles (LMP) se refieren a valores promedio diario de la NOM- 001, SEMARNAT, 1996 para uso en riego.

En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos al tratar las aguas residuales del Instituto Tecnológico Superior del Oriente del Estado de Hidalgo. Análisis realizados por el laboratorio de agua residual de la Comisión de Agua y Alcantarillado de Sistemas Municipales del Estado de Hidalgo (CAASIM).

**TABLA 3. Resultados de la prueba en el Instituto Tecnológico Superior del Oriente del Estado de Hidalgo.**

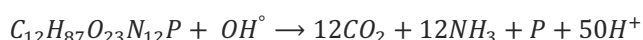
Parámetro	Unidad	Resultados		**Eficiencia (%)
		Influyente	Efluente	
pH	Unidades pH	7.18	7.0	N/A
Conductividad Eléctrica	µS/cm	713.3	484.5	32.0
Temperatura	°C	22.8	21.6	N/A
Grasas y aceites	mg/L	61.16	21.08	64.35
Sólidos Sedimentables	mL/L	1.0	0.1	90.00
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	70	40.0	42.85
Demanda Química de Oxígeno	mg/L	400.1	96.7	75.83
Nitrógeno Kjeldhal Total	mg/L	55.8	4.3	92.29
Nitrógeno Orgánico	mg/L	1.98	0.00	100
Nitrógeno Amoniacal	mg/L	53.9	4.3	92.29
Fosfatos totales	mg/L	2.437	1.992	21.13
Coliformes fecales	*UFC/100 mL	512	128	75.00
Coliformes totales	UFC/100 mL	768	256	66.66

\*UFC/100mL Unidades Formadoras de Colonias por cada 100 mililitros de muestra.

\*\*La eficiencia fue calculada teniendo en cuenta los Límites Máximos Permisibles (LMP) se refieren a valores promedio diario de la NOM- 001, SEMARNAT, 1996 para uso en riego.

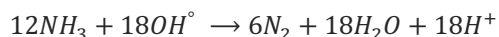
Al considerar que la contaminación proviene de descargas domésticas y usando la fórmula que propone Metcalf & Eddy para la biomasa celular de  $C_{12}H_{87}O_{23}N_{12}P$  [11]. Las eficiencias que se reportan para la remoción del material carbonoso y nitrogenado se explican con las siguientes reacciones:

1. Reacción de oxidación de  $12C$  a  $12 CO_2$  y reducción de  $N_{12}$  a  $12 NH_3$ .

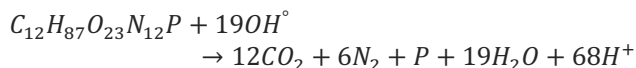


2. Oxidación de  $12 NH_3$  a  $6 N_2$

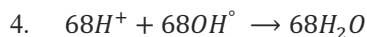




3. O bien, la reacción global



Cabe mencionar qué esta es una relación estequiométrica, pero que en el proceso se genera “*in situ*” el oxidante  $\text{OH}^\circ$  en exceso, con una concentración de  $\text{OH}^\circ$  en el intervalo de  $10^{14}$  moléculas de  $\text{OH}^\circ/\text{L}$ , el cual reacciona y se consume con el hidrógeno libre para producir agua, que se integra al medio acuoso sin generar iones hidronio ( $\text{H}^+$ ) que puedan modificar el pH, el cual se mide en forma continua con un valor cercano a 7, sin presentar variaciones al como ocurre y se observa en las Tablas 3 y 4, o bien:



Es importante señalar que esta tecnología trata en reacciones instantáneas, tanto el material carbonoso, como el material nitrogenado y los remueve como gases:  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$ , con lo que evita, qué en los cuerpos de agua en los que se descargan compuestos nitrogenados, se generen residuos que participen como nutrientes y contribuyan a eutrofizar los cuerpo de agua.

## 4. CONCLUSIONES

Con los resultados, se observa que existe una reducción del nitrógeno total como suma de nitrógeno amoniacal, Kjeldahl, nitratos y nitritos con un alta eficiencia a nitrógeno gaseoso. Asimismo, se demostró una reducción significativa en el tiempo de tratamiento, para ambos casos el tiempo de retención fue de 7 minutos a través de cuatro reacciones en comparación con el tratamiento convencional de lodos activados de aireación extendida en donde posterior a la oxidación aerobia del material carbonoso, se reduce el nitrógeno amoniacal a nitritos en condiciones aerobias con nitrosomonas y nitrobacter en dos etapas y en condiciones anaerobias a nitrógeno atmosférico en dos reactores diferentes con tiempos de residencia mayores a 4 horas. Se concluye que el tratamiento con doble oxidación avanzada presenta un costo menor en comparación con los procesos convencionales de procesos biológicos debido a que existe una disminución significativa en el consumo de energía, al eliminar la aireación y el tiempo de tratamiento.

## REFERENCIAS

- [1]. Robledo VH, Velázquez MA, Montañez JL, Pimentel JL, Vallejo AA, López MD y Venegas J, *Hidroquímica y contaminantes emergentes en aguas residuales urbano industriales de Morelia, Michoacán, México*. Rev. Int. Contam. Ambient. 33:221-235 (2017). 10.20937/RICA.2017.33.02.04.
- [2]. Méndez PR y Fernández RI, *Ecuaciones y cálculos para el Tratamiento de Aguas*. pp. 155-162. Madrid. Paraninfo (2018).
- [3]. Iñon N, *Ciclo del nitrógeno. Fijación Biológica del nitrógeno*. Universidad Nacional de San Martín (2017) Recuperado de <http://www.iib.unsam.edu.ar/archivos/docencia/licenciatura/biotecnologia/2017/QuimicaBiol/1495120476.pdf>.
- [4]. Carrera J, *Eliminación Biológica de Nitrógeno en un efluente de Alta carga*. Tesis Doctoral. (2006). Recuperado de <https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/5299/jcm1de1.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.
- [5]. Consejo de las Unidades Europeas, *Sobre el Tratamiento de las Aguas Residuales Urbanas, directiva 91/271/CEE* (1991).
- [6]. Viessman W and Hammer MJ, *Water supply and Pollution Control*. Pearson Prentice Hall, 7 Edition (2005). ISBN 13: 9780131409705.
- [7]. Siegreist, R K L, et al. *In situ Chemical Oxidation Using Permanganate*. Batelle Press, USA (2001).
- [8]. Espitia-Cabrera A, Barrón-Santos FJ, Quintana-Díaz B, Herrera-Bucio H, Soto-Espita R y González-Cardoso G, *Performance of a Demonstrative Double Advanced Oxidation Wastewater Treatment Plant to treat discharges from a small Community in Morelia, Michoacán, Mexico*. Journal of Environmental Science and Engineering B 10:1-8 (2021). 10.17265/2162-5263/2021.01.001.
- [9]. Domenech X, Jardim WF, and Litter M, *Advanced Oxidation Processes for the Removal of Pollutants*. (2004). Recuperado de [https://www.researchgate.net/publication/290852253\\_Advanced\\_oxidation\\_processes\\_for\\_the\\_removal\\_of\\_pollutants](https://www.researchgate.net/publication/290852253_Advanced_oxidation_processes_for_the_removal_of_pollutants)
- [10]. Herrman JM, *Heterogeneous Photocatalysis: State of the Art and Present Applications*. Topics in Catalysis, 34:91 (2005). 10.1007/s11244-005-3788-2.
- [11]. Metcalf and Eddy. *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*. Mc Graw-Hill, 4 Edition (2003). ISBN-13: 9780070418783.





## Propuesta de intervención para docentes en formación de la BENM aplicando la metodología STEAM

ESTHER IVONNE ROUAN-GARCÍA<sup>1,2</sup>, GERÓNIMO PEÑA-CLIMACO<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ciencias Naturales, Benemérita Escuela Nacional de Maestros, Calzada México-Tacuba 75, Ciudad de México, C.P. 11330, México

<sup>2</sup>Departamento de Biofísica, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Prolongación de Carpio y Plan de Ayala, Ciudad de México, C. P. 11340, México.

Autor de Correspondencia: \*ivonneroga@hotmail.com

**RESUMEN** En las últimas evaluaciones PISA, los estudiantes mexicanos han mostrado un pobre desempeño en ciencias y matemáticas, en comparación con los estudiantes de otros países miembros de la OCDE, se considera que estas áreas son áridas, complicadas y abstractas, por lo anterior se pueden plantear alternativas para mejorar los resultados en los rubros mencionados y promover las vocaciones en las áreas científicas y de ingeniería, tal es el caso del modelo STEAM, que tiene como objetivo generar un entorno científico y tecnológico en donde los alumnos de cualquier nivel educativo adquieran las competencias necesarias para enfrentar la complejidad que se vislumbra en la sociedad, con un enfoque holístico, consecuentemente el objetivo del presente trabajo fue desarrollar una propuesta de intervención en la materia de Ciencias Naturales para apoyar en el desarrollo de competencias científicas en los docentes en formación de la BENM, generando un efecto multiplicador al pasar al ejercicio profesional como docentes en primer lugar en los niveles educativos básicos, con la posibilidad de implementarse en la educación superior y de posgrado, dado lo anterior se trabajó con dos grupos de estudiantes de Licenciatura de educación básica, aplicando la metodología STEAM, en cada grupo de estudiantes, cada tópico seleccionado se inició con preguntas generadoras, a partir de las cuales se realizaron investigaciones, con la generación de hipótesis, predicciones y elaboración de prototipos que demostrarán la generación de conocimiento, su comprensión y su aplicación, como una muestra se presenta el desarrollo del tópico de circuitos eléctricos, los estudiantes desarrollaron secuencias didácticas de temas aparentemente complejos en donde los futuros docentes mostraron y expresaron que es una nueva y mejor manera de aprender y enseñar las ciencias, el siguiente paso es la aplicación con los

estudiantes en niveles básicos, con la posibilidad de compartir las experiencias en nivel superior y posgrado.

**PALABRAS CLAVE:** STEAM, Intervención, Formación docente

### 1. INTRODUCCIÓN.

En las pruebas PISA de los últimos años, los estudiantes mexicanos han mostrado un bajo desempeño en las áreas de ciencias y matemáticas, se considera de manera general que estas áreas son áridas, complejas y abstractas, lo que ha llevado a una notable disminución de las vocaciones relacionadas con carreras de ciencias e ingeniería. En el reporte de la prueba PISA de 2018, solo el 1% de los estudiantes mexicanos obtuvo resultados comparables a países como Canadá, Finlandia o Corea. El 35% de los estudiantes en México no alcanzó el mínimo de competencia en las tres materias evaluadas – ciencias, matemáticas y lectura- cifra que cae al 13% en el promedio de los otros países. Esto representa un rezago en el aprovechamiento de los alumnos, lo cual es reflejado tanto por los contenidos de modelos académicos establecidos, como de la capacidad de los maestros para su implementación y seguimiento, así







como por las condiciones socioeconómicas de la población.

Lo anterior nos da pauta a la necesidad de desarrollar habilidades para aprender y enseñar los enfoques de las vocaciones científicas y de ingeniería, primero con los docentes en formación y después con los estudiantes de cualquier nivel académico con modelos como STEAM, el cual es la base principal de este trabajo.

México y otros países de la OCDE discuten cómo generar el desarrollo de habilidades concretando cada uno en sus propias necesidades. En nuestro país se requiere impulsar la elección de carreras STEAM y la inclusión de las mujeres en estas. Valero (2017), muestra que los estudiantes han comenzado a perder el interés por la ciencia en los últimos años de primaria o en los primeros años de secundaria, llegando al bachillerato con mayor tendencia a las ciencias sociales y jurídicas y en detrimento a las experimentales e ingenierías, además existen otros factores que lo afectan como es la motivación de los docentes, una correcta aplicación de contenidos, los planes de estudio, y lo más importante es que la selección de la carrera inicia en la educación básica.

La llegada del nuevo siglo inicia con una verdadera revolución científica, en las comunicaciones y los conocimientos, aunque ya se hablaba de ella desde los años 60, como un cambio de ideas que ocurría como consecuencia de los descubrimientos científicos. Este siglo se caracteriza por el control y la automatización de sistemas integrados lo cual nos ha llevado a un ritmo de vida muy diferente y con una visión muy distinta a la actual. Asimismo, se vislumbra la necesidad de cambios pedagógicos que permitan atender y preparar individuos mediante el desarrollo de habilidades que favorezcan estas necesidades, priorizando el desarrollo y comunicación por encima de la acumulación de contenidos.

La transformación de las Prácticas Educativas tanto de enseñanza como de aprendizaje es parte de una realidad y más aún una necesidad. Es necesario un currículo menos saturado de contenidos, estandarizar nuestras enseñanzas y retomar la enseñanza pública y privada entre otros.

Por otro lado, la disponibilidad de recursos, saber específicamente qué enseñar y cuál es el fin, desarrollar habilidades en el uso de las herramientas digitales tanto en profesores como alumnos para dirigir su uso y aplicación, conjugar las habilidades técnico científicas, artísticas y creativas en un ambiente socio emotivo, una visión holística, solucionar problemas en entornos reales de manera colaborativa y creativa, son funciones que se desarrollan mediante la aplicación de estrategias, métodos y técnicas STEAM. Es posible contribuir a una *formación integral*, incluyendo la práctica directa con los alumnos, mediante la experimentación de una forma lúdica y con la oportunidad de reproducirla una y otra vez.

No necesariamente es hablar de actividades complicadas, ni es hablar de tecnología de punta, sino de adquirir conocimiento de forma diferente, analizarlo y reflexionar acerca del mismo, para posteriormente llevarlo a su aplicación. El modelo STEAM, es una propuesta que integra la ciencia, la tecnología, la ingeniería, el arte y las matemáticas en los procesos educativos, además de considerar e incluir aspectos sociales y ambientales de manera indirecta.

Los lineamientos generales del modelo STEAM, son establecidos dentro de un contexto real y al alcance de los alumnos, considerando estrategias ampliamente aplicadas de otros modelos pero, en este caso la prioridad es el desarrollo de habilidades más que contenidos y la creación de su propio objeto de estudio, a través de investigación, así como, aplicación directa e





integración para llegar a un pensamiento crítico, siempre dirigido por el profesor para crear responsabilidad y autonomía. Este tipo de trabajo se ha relacionado con otros conceptos como la interdisciplina y la transversalidad, fomenta y valora una actitud principal de indagación, investigación, aplicación, desarrollo e innovación siendo implícito el uso de las TIC, el trabajo colaborativo, el uso de materiales didácticos de manera creativa, y por supuesto una alfabetización científica, para lograr un conocimiento significativo y de calidad.

En la Práctica Educativa se reconoce que en la actualidad existe una prioridad de mejorar, incluso cambiar las prácticas educativas mediante el uso de nuevas estrategias métodos y técnicas incluyendo el uso de las TIC, como una necesidad inmediata, de aquí que se considera esta como un factor implícito en la aplicación del modelo.

Se hace necesario resaltar las competencias tanto formativas como disciplinares que indica el plan de estudios de la Licenciatura en Educación Primaria del Plan de Estudios 2012 (LEP, 2012) de la BENM y analizar el posicionamiento que ocupa la asignatura de Ciencias Naturales. Por medio de esta disciplina resulta más fácil dar seguimiento a optimizar las competencias técnico-científicas (conocimientos, habilidades y actitudes), estas se incluyen en el curso de Ciencias Naturales de la LEP 2012:

- Desarrollar la competencia científica que consiste en la adquisición integrada contextualizada y progresiva de conocimientos de ciencias (química, física, biología), habilidades y actitudes.
- Conocer el campo de conocimiento de la didáctica de las ciencias y apreciar el gran potencial que tiene para mejorar los procesos de enseñanza aprendizaje con la finalidad de lograr un mejor desarrollo profesional al asociar su labor docente con la investigación didáctica reciente.

- Promover el intercambio de ideas, la negociación de significados y la construcción de contenidos en espacios multiculturales.

Al indagar y reconocer la naturaleza del modelo STEAM, se brinda una idea innovadora de cómo trabajar de una forma integral, fundamentalmente en el desarrollo de la ciencia y así obtener opciones para cumplir los objetivos marcados en el Plan de Estudio de la LEP 2012, que están encaminados a una educación humanista, científica y tecnológica.

El modelo STEAM perfila de manera adecuada dos situaciones específicas para el desarrollo de dicha investigación, una como estrategia innovadora de enseñanza y aprendizaje de la ciencia y la segunda como una necesidad que marcan el Plan 2012, en el que se puntualiza a través de sus cuatro cursos de Ciencias y de manera reiterada, la educación integral, promoción de valores y actividades artísticas entre otras, las cuales están incluidas en dicho modelo.

Es de aquí que surge la idea de trabajar con el modelo STEAM, debido a que al analizarlo considera en parte los requerimientos necesarios para el logro de las competencias científicas en el perfil de egreso de los alumnos de la LEP 2012.

## 2. STEAM.

En la última década se ha destacado la necesidad de una escolarización integrada, a raíz de esto, hoy podemos encontrar una gran variedad de propuestas entre las cuales se encuentra el modelo STEAM, (acrónimo, por sus siglas en inglés de Ciencia, Tecnología, Ingeniería, Artes y Matemáticas), que tiene como objetivo generar un entorno científico tecnológico y que los alumnos de cualquier nivel adquieran las competencias necesarias para enfrentar la complejidad que se vislumbra en la sociedad, esto a través de





una alfabetización científica y un interés particular en el estudio de las ciencias.

México es un país megadiverso y sociocultural, lo que propicia una diversidad de ambientes y conocimientos, que son directamente aplicables debido a las propias necesidades de su entorno. Por lo tanto el conocimiento de la ciencia, la tecnología, la ingeniería, las artes y las matemáticas han sido parte de las propias culturas, como es la herbolaria, las chinampas, la nixtamalización, el uso de los calendarios maya y azteca, las construcciones arquitectónicas de las pirámides, las obras hidráulicas, en paredes de antiguas ciudades, nuestras propias monedas, y que decir a partir de la conquista que generaron innovaciones y adaptación tecnológica (Rojas, 2019).

En México también se impulsa una cultura STEAM, que se caracteriza por esa creatividad inigualable, con conocimientos y habilidades consolidadas de nuestra formación que se adecua a los cambios, circunstancias y necesidades inmediatas, para lograrlo se requiere una formación en diferentes campos trabajando como una comunidad, cuidando el entorno con sensibilidad y empatía.

La innovación y la productividad en México, menciona, Rojas (2019) dependerá en gran medida de los ciudadanos que formemos para lograr esa vinculación de los sectores académicos y empresarial, lo cual será posible haciendo inversiones en investigación y desarrollo de la educación.

Con lo anterior es que se hace más fácil, pensar en la aplicación del Modelo STEAM, porque se trata de concretar y dirigir al ámbito científico, es decir, pensar de manera holística e incluir las herramientas digitales, disciplinares y pedagógicas, no perdiendo de vista que algo que destaca el modelo es evitar un “rigor académico”, es decir, manejar la flexibilidad total en la planeación, la

selección de la temática incluso en el nivel académico que se trabaja.

Muy variadas son las ideas planteadas acerca de este enfoque educativo por lo que es importante analizarlas para comprender dicho modelo, a continuación, se indican algunas.

- Tendencia mundial relacionada con el aprendizaje formal, no formal e informal, en los dos primeros casos se incluye en el plan de estudios prácticas sobre ciencia, tecnología, ingeniería y matemáticas de manera integrada, con un enfoque vivencial y de aplicación directa para la resolución de problemas. Busca el desarrollo de habilidades, tales como el desarrollo creativo entre otros, obtención de evidencias, trabajo colaborativo, uso efectivo de la información, todo esto con el objetivo de innovar y contribuir al desarrollo sostenible y el bienestar social. (Rojas, 2019)
- Nutrir de recursos humanos creativos al sector de la ciencia y la tecnología, aumentando el interés; y desarrollando en los estudiantes habilidades para el siglo XXI necesarias para estimular el crecimiento y progreso científico y tecnológico, a través de una educación integradora de ciencia, tecnología, ingeniería, arte y matemática, de manera interdisciplinar que vincule contenidos con experiencias de la vida (Zamorano *et. al.*, 2018).
- Conciben una enseñanza a través de redes donde la información, compartida, explorada y moldeada en nuevas formas de ver y ser a través de trabajo colaborativo, utilizando las habilidades y los procesos aprendidos en la ciencia, tecnología, ingeniería, arte y matemática, para pensar profundamente, preguntar y solucionar problemas (Domínguez *et. al.*, 2019)





- Un enfoque STEAM fomenta la exploración y una nueva mentalidad sobre el éxito. No se requiere de ser un experto y los alumnos pueden beneficiarse de la disposición de aprender juntos, tomar riesgos, probar cosas y sumergirse nuevamente cuando no se logra al primer intento (Lee, 2018).
  - Es un acercamiento hacia el aprendizaje y formación donde los conceptos que se estudian se relacionen con problemas reales que implican la aplicación de STEAM, la integración de estas disciplinas se distingue con sugerencias disciplinares que resaltan las habilidades y el conocimiento del siglo XXI privilegiando el aprendizaje en un marco que fomenta y valora una actitud inquisitiva en la conceptualización, resolución de problemas, desarrollo y práctica del pensamiento crítico, creatividad e innovación (Santos, 2019).
  - La ciencia puede beneficiarse de ideas filosóficas, éticas y estéticas para tratar los problemas, las disciplinas de artes y humanidades pueden ser estimuladas por, la comprensión científica de los procesos dinámicos, las innovaciones tecnológicas y el proceso de exploración y descubrimiento (De la Garza, 2019).
  - El movimiento educativo STEAM persigue incrementar las vocaciones científico-tecnológicas y conecta distintas herramientas, perspectivas y metodologías didácticas (Domínguez *et. al.*, 2019).
  - Considera la alfabetización para una sociedad tecnológica mediante cursos de perfeccionamiento profesional a maestros, habiendo un dominio de aprendizaje cognitivo y afectivo, los profesores que más han adoptado este modelo son de ciencias (Kang, 2019).
  - La introducción de las artes al modelo educativo actual de ciencia, tecnología, ingeniería y matemática, puede impactar profundamente en el futuro de la educación, mediante la introducción de la realidad aumentada (combinación del mundo real con el virtual), por ejemplo, para aprender el uso de un instrumento musical. El arte es esencial para fomentar la creatividad (Keebler *et.al.*, 2013).
  - Es un nuevo tipo de trabajo interdisciplinar, que tiene como antecesor a Vygotsky en sus teorías transformadoras del aprendizaje, considera que las historias y las conversaciones son las mejores formas de aprender, considera un total cambio de la práctica educativa (Martínez, 2017).
  - Concepto de creatividad transdisciplinaria todavía con requerimiento de mayor fundamento para conectar las teorías del aprendizaje con las prácticas de instrucción, aunque se presenta una significativa superposición de ideas con un énfasis en diseño, colaboración y aprendizaje contextualizado (Quigley *et. al.*, 2019).
- Al combinar la creatividad y el arte se da interés a otros aspectos como la motivación, el diseño y el desarrollo de la curiosidad e imaginación o la búsqueda de varias soluciones a problemas cotidianos, lo cual da mayor importancia al modelo (Perez, 2015).
- El modelo STEAM es resultado de la necesidad de capital humano en EEUU, en la UE y en el mundo de especialistas en ciencia y tecnología, y ha evolucionado de una simple integrando asignaturas hasta un enfoque educativo transdisciplinario e integral de conocimiento y aplicación, específicamente como una propuesta en la enseñanza de las ciencias y las tecnologías, de manera interdisciplinar con las artes la ingeniería y las matemáticas,





estudiando los conceptos de manera más didáctica García (2017), incluso relacionado con otros contextos que vinculan la escuela, la comunidad, el ámbito laboral e industrial (Brown, 2016).

Por lo tanto, el indagar y reconocer la naturaleza de dicho modelo nos da una idea innovadora de cómo trabajar de una forma integral, fundamentalmente en el desarrollo de la ciencia y así obtener opciones para cumplir los objetivos marcados en los planes de estudio de la LEP, que están encaminados a una educación humanista, científica y tecnológica.

Uno de los objetivos principales dentro de dichos planes, es precisamente esta educación integral, trabajo de equipo, comunicación y respeto, adicionalmente equidad y diversidad cultural, es decir, una educación profundamente *humanista, científica y tecnológica*, podemos decir entonces que los planes de estudio incluyen conocimientos, habilidades, perspectiva de género, ciencias, humanidades, civismo, tecnología, educación sexual y cuidado del medio ambiente.

Por lo tanto, los docentes en formación de la Licenciatura en Educación Básica al egresar, deberán estar en posibilidades de diseñar secuencias didácticas que desarrollen el pensamiento científico en el estudiante de educación básica, con un sentido crítico, reflexivo y analítico que promueva el cuidado del medio ambiente natural y social (SEP, 2018).

El sistema educativo, ha considerado siempre la interdisciplina, sin embargo en este momento lo ve como una necesidad en respuesta a la demanda laboral y por lo tanto se presentan en los nuevos planes de estudio, pero aún de forma indirecta, como un desarrollo de competencias (término que también inicia en el mercado laboral) y considera entonces, la interdisciplina, visión holística, formación integral, alfabetización, pensamiento crítico, pero todavía no se

consolida como competencias científicas, que en realidad son las particularidades que ha ido adoptando dicho modelo.

El papel de la experimentación científica y escolar cobra un sentido esencial y no como una serie de pasos a seguir, sino que, debe generar una construcción de explicaciones y comunicación, lo ideal es una clase de ciencias donde el alumno interpreta los experimentos desde sus ideas previas, lo cual nos permite observar, plantear preguntas, utilizar instrumentos, hacer registros y obtener evidencia a favor o en contra.

De manera complementaria, Dolgopolas y Dagiené (2021), proponen al pensamiento computacional como una parte integral del modelo STEAM, que se posiciona como un conjunto de habilidades integradoras que vincula el conocimiento científico y específico del contenido con las habilidades en diferentes dimensiones (Contextual, personal y de habilidades).

Asimismo, debemos saber que las áreas que hoy en día se requieren debido a los avances tecnológicos y por lo tanto especialistas en estas son: como es la electrónica, ingenierías, ambientales, financieras, innovación, entre otras. Es por esto que podemos preparar alumnos con enfoque STEAM, es decir, concebir la educación, de una manera científica y pedagógica mediante prácticas de enseñanza y aprendizaje, sin olvidar la visión interdisciplinar, holística y transversal para dar cumplimiento a dicho modelo e inculcarlo y desarrollarlo desde la Educación Básica, esto debido a que en la actualidad solo el 21% de los jóvenes tiene la intención de estudiar una licenciatura relacionada con estas áreas (PISA, 2018).

Por lo tanto, los cambios en nuestras prácticas educativas es una necesidad y una realidad como ya se ha







mencionado y que a través de STEAM, se puede lograr un aprendizaje en el cual se incentiven la curiosidad, colaboración, comunicación, creatividad, innovación, toma de decisiones, análisis de datos, incluyendo dos fuertes componentes; soluciones a problemáticas ambientales y la igualdad de género.

Esto en realidad requiere trabajo definitivamente por lo que habrá que replantear la enseñanza de las ciencias desde los niveles básicos, y dar un fuerte cambio mediante prácticas directas, altamente relacionadas con nuestra realidad y menos contenidos, que es parte del enfoque STEAM.

El objetivo del presente trabajo es llevar a la práctica el modelo STEAM, es un reto que depende del docente, sus conocimientos y experiencias, los intereses de los estudiantes, los materiales, el contexto, la planeación didáctica entre otras. Esta práctica requiere de ciertas estrategias como es el trabajo colaborativo, motivación, indagación, modelización (mental, esquemática, experimental y matemática), creatividad y socialización por mencionar algunas, para el logro de un desarrollo integral.

La implementación se puede realizar mediante actividades específicas a través de cuestionamientos comunes, así como de algunas sugerencias de diferentes autores, considerando preguntas de concepto, de análisis y de reflexión. Es por ello que en el presente trabajo se planteó los siguientes propósitos:

- Desarrollar una propuesta de intervención en la materia de Ciencias Naturales para apoyar en el desarrollo de competencias científicas en los docentes en formación.
- Que los docentes en formación se apropien del Modelo STEAM como una forma innovadora de desarrollar el aprendizaje.

### 3. METODOLOGÍA.

Esta intervención cuenta con un sustento que se llevó a cabo en primer lugar con datos de una evaluación diagnóstica que más adelante vendría a fortalecer dicha propuesta de manera específica, por un lado, se consideró un análisis multifactorial en la formación del profesional de la educación, considerando la parte que comprende al ámbito disciplinar, en el cual se hace hincapié en los elementos de la competencia que marca el modelo educativo, correspondiente al saber, saber hacer y saber ser. Se aplicó un cuestionario, el cual constaba de 25 preguntas

La propuesta se desarrolló alrededor de la realización de prácticas de aplicación directa con alumnos de Educación Normal, implementando la parte tecnológica y de diseño, a través de reproducción experimental, con su correspondiente creación y aplicación de problemas reales y nuevas opciones. Primero se hizo una investigación acerca de los contenidos relacionados con la ciencia que permanecen a lo largo del desarrollo académico desde la educación básica, hasta nivel superior (incluyendo ingeniería), los cuales están indicados en el Plan 2012, así como en los contenidos de educación básica específicamente en Ciencias Naturales.

El docente en formación investigó y puso en práctica sus conocimientos, iniciando con una planeación y la llevó a la práctica de una manera creativa y motivante junto con el desarrollo y diseño de modelos y/o prototipos para ser probados por ellos mismos (Land, 2019). Las actividades se presentan de manera que sin ser un experto en el área se puedan comprender de manera integral.

En el proceso de aprendizaje STEAM, se siguieron las siguientes etapas:

1. Se seleccionó el tópico.
2. Se inició con preguntas generadoras





3. Se procedió a la investigación, de manera individual o en equipo, con el uso de herramientas digitales y/o dirigir a actividades vivenciales, exponerlas y generar hipótesis, predicciones, observaciones y explicaciones, incluso en ocasiones se inició con la actividad práctica o con análisis teórico, esto puede ser adaptación del profesor por el nivel y la temática, evitando la rigidez académica.
4. Se procedió al análisis e interpretación de datos a partir de la investigación realizada, para poner en práctica las ideas generadas y construir modelos para clarificar los conceptos aprendidos.
5. Se realizaron propuestas a través de los aprendizajes, si no en su caso desarrollan habilidades de aplicación para casos diferentes. (en la propuesta se considera como parte importante la reproducción de experimentos).
6. Finalmente, se aplicaron los conocimientos adquiridos, con un amplio análisis, discusión y reflexión de la forma y conocimientos adquiridos.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

De acuerdo a los dos momentos de la investigación, dichos resultados nos da una idea de la necesidad de categorizar aún más, aunque se puede ya, definir varios aspectos, como es la conformación del plan de estudios (Figuras 1 y 2), que califican en un nivel regular para poder apoyar las necesidades de las prácticas profesionales. Hay que considerar que de esto se puede desprender el análisis no solo de la conformación de la propia malla sino también de la pertinencia de los programas de las unidades de aprendizaje así como de los contenidos de cada una.

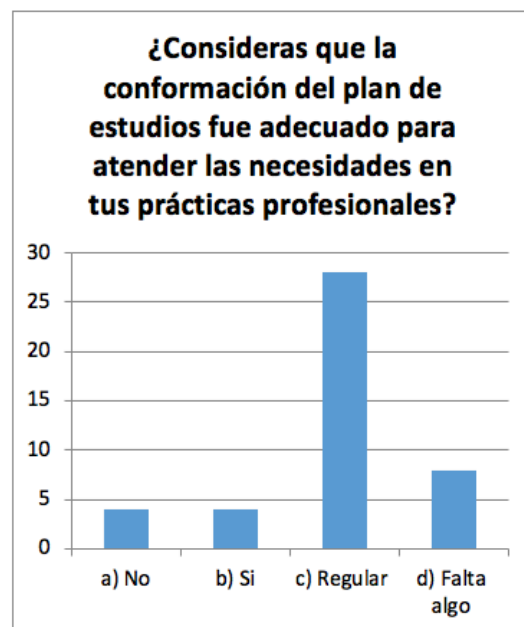


Figura 1.- Plan de estudios

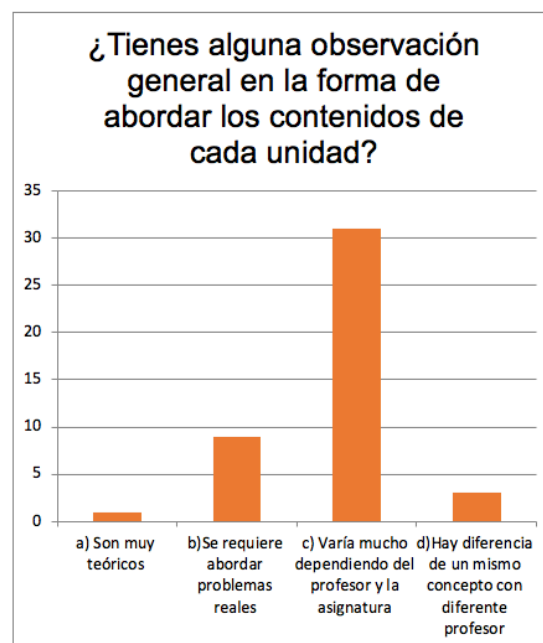


Figura 2.- Contenidos del plan de estudios.





Los alumnos tienen una idea fragmentada acerca de los conceptos de enseñanza y educación, cuando deben saber cómo mínimo que la educación es un concepto más amplio que engloba a la enseñanza y de ahí que los conocimientos, habilidades y actitudes son como la raíz de ambos conceptos, y que estos a su vez son los elementos de las competencias

Además de que un porcentaje significativo, tienen solo una idea de la transversalidad, transferencia y flexibilidad de las competencias genéricas, lo cual da una idea de la necesidad de abundar más en ello.

Respecto al dominio de contenidos, un porcentaje significativo indica que si es necesario, sin embargo, aseguran no tenerlos y comentan el hecho de que en la malla curricular solo se encuentra en los primeros semestres las asignaturas disciplinares (figura 3). Lo anterior evidencia también la necesidad de analizar nuevamente la pertinencia de la estructura del plan de estudios, así como, la efectividad de las estrategias de enseñanza aprendizaje utilizadas por los profesores, y las experiencias comentadas es que en temas de cuarto quinto y sexto particularmente son temas que se les complican.

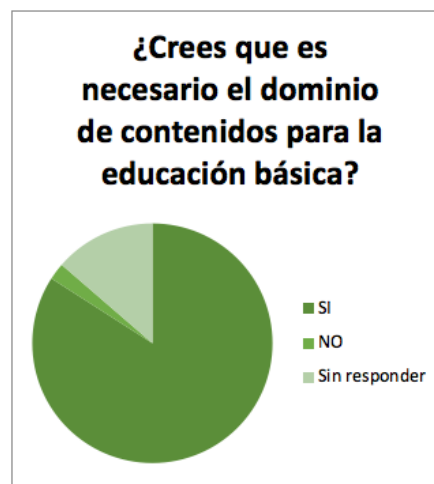


Figura 3.- Dominio de contenidos.

Por otro lado han puesto en práctica y han utilizado el término de interdisciplina, sin embargo casi la mitad del tamaño de la muestra consta de alumnos que tienen el concepto en duda, y es primordial en la educación básica, ya que de alguna manera continuamente se puede referir a las diferentes áreas. Es aquí donde se presenta el momento del ejercicio de intervención (figura 4), así mismo, debe procurar hablar con una visión holística de manera que se vaya familiarizando al alumno en otros ámbitos tanto sociales, económicos, culturales incluso políticos, para desarrollar los mejores ambientes de aprendizaje posible (figura 5).



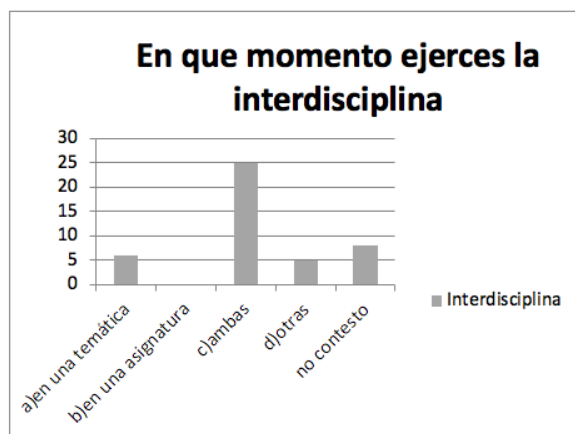


Figura 4.- Momento de ejercicio de la interdisciplina.

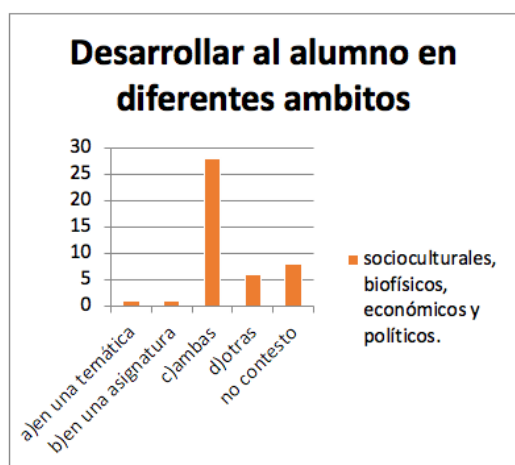


Figura 5.- Desarrollo de diferentes ámbitos.

En la segunda parte del trabajo se realizó la intervención mediante un taller, esto acorde a lo propuesto por Ander Egg, (1991), lo cual consiste en una metodología totalmente adecuada para el logro de la implementación del modelo STEAM, debido a que expone el requerimiento de experiencias que lleven a los alumnos a una visión de aplicación directa en su ámbito profesional, es decir, que los conocimientos adquiridos los ponga a práctica de manera inmediata tanto de forma verbal como práctica y que "al

mismo tiempo que enseña también siga aprendiendo", es decir, un aprendizaje por descubrimiento el cual ha sido también asociado a Bruner y Dewey, lo cual implica una formación teórico práctica, participativa, globalizante e integradora, de comunicación y de investigación. Así, es posible formar a los alumnos profesionalmente en prácticas directas y adquirir las habilidades técnico metodológicas que puedan aplicarse en la disciplina científica de las ciencias naturales, lo cual implica trabajo tanto individual como en equipo dependiendo de la situación didáctica requerida, así como, del objetivo establecido para cada actividad.

Se considera en todo momento el análisis, la reflexión y enriquecimiento mediante los aportes extras que se vayan generando, las actividades siempre vinculadas a la solución de problemas reales, a través de la sensibilización, motivación, autonomía, retroalimentación con investigación guiada, ambientes de aprendizaje idóneos, didáctica del contenido, el profesor siempre actuando de forma auténtica y expresando lo que se siente (coherencia, pertinencia y competencia).

Los alumnos deben ir desarrollando la pedagogía adecuada tanto personal como grupal, hacer propuestas de todo tipo, participar de manera activa y sentirse libres de hacer las aportaciones que consideren pertinentes (tanto de información como métodos, intervenciones directas y acertadas, es decir, con conocimiento de causa).

El segundo momento de la investigación se centró en la implementación y el análisis de la construcción del conocimiento didáctico del contenido (CDC) de Ciencias naturales para estudiantes de la BENM, esto es un conocimiento especializado, donde se utilizó como tema central la energía eléctrica y los circuitos eléctricos.





De forma general se observó que los docentes en formación en la mayoría de los casos solo cuentan con “ideas”, pero no conceptos consolidados, en su defecto no dan respuesta alguna, identifican “Ciencia”, como una disciplina, y sobre todo como algo experimental, en otros casos lo identifican como una “rama” de la biología, solo dos alumnos refieren a una idea de esta como un conjunto de conocimientos.

Referente a los conceptos de Biología, física, y química, cuentan solo con ideas, es decir, no identifican la interacción de la materia como el estudio de la física, ni a la transformación de la materia como la química, en el caso de la biología mencionan que es el estudio de los seres vivos, pero no consideran su interacción con el medio ambiente.

En el caso de la solución de problemas la mayoría de los alumnos, no reflejan un análisis de este, ya que, no presentan un orden en la solución, no siempre indican los datos, lo realizan en algunos casos de manera directa y no siempre llegan al resultado correcto, no indican el modelo matemático o fórmula, el despeje llega a ser incorrecto, el análisis de unidades no aparece en la mayoría de los problemas y por último las operaciones básicas solo son resueltas de manera mental.

Lo referente a la representación esquemática del tema de circuitos eléctricos, la mayoría es incorrecto, no los realiza con la simbología adecuada o faltan elementos básicos del circuito.

Con lo anterior nos da idea de la necesidad de fortalecer por un lado, el conocimiento científico, para después dar paso a la parte didáctica de la enseñanza y aprendizaje de las ciencias, asimismo, se evidencia el requerimiento de plantear modelos antes de iniciar cualquier actividad, incluso después, hablese de modelos de cualquier tipo ya sea

mentales y/o esquemáticos incluso experimental para someterlo a prueba y error y predecir a través de la observación y poder dar explicaciones correctas.

En el programa de la LEP 2012 el capítulo II, incluye el aspecto de energía eléctrica por lo cual fue una de las razones del porque seleccionar dicha temática para la implementación del modelo propuesto, se logró que el alumno de la LEP consolide conocimientos de dicha temática y adquiera la habilidad de poner en práctica el CDC, la metodología STEAM desarrollada para energía eléctrica puede ser aplicada en educación básica en 5° y 6° de primaria.

Algunas de las limitaciones que pueden existir, estriba en la complejidad de trabajos prácticos, la propia organización del taller, el semestre en que se aplica, el tipo de alumnos, sus posibilidades y potencialidades, responsabilidad por participar y no solo ocuparse por pasar la asignatura sino estudiar más allá, no solo tomar notas sino investigar por su cuenta, suelen ser solo seguidores pasivos, y lo más importante es que no es solo saber, en este caso es saber enseñar.

Los resultados del proyecto estriban en el grado de avance de la intervención, el logro de los propósitos, y las evidencias generadas en cada actividad, las cuales serán evaluadas como se indica, considerando las eventualidades que se puedan presentar.

Un estudio similar al nuestro es presentado por Ozkan y Umdü (2020), en los temas de fuerza y energía, en donde concluyen que el modelo STEAM favorece la comprensión de temas y conceptos de ciencia.







A continuación, se indican como una muestra de un total de dieciocho sesiones, tres imágenes del esquema de trabajo donde se especifica el tema, contenidos, propósitos, estrategias, actividades de enseñanza y aprendizaje, recursos, espacios, tiempos y referencias.

No de Sesiones: 1	Unidad de Aprendizaje: Ciencias Naturales	Unidad temática: Importancia de la Electricidad
<b>Propósitos:</b> Identifica las actividades que requieren para su funcionamiento de la energía eléctrica, y que se presentan en diferentes ámbitos, aplica un organizador gráfico como organizador de ideas, comprende que la electricidad es un servicio multifuncional e indispensable en las actividades diarias tanto en un entorno local como a nivel mundial.		
<b>Secuencia didáctica</b> 1. Determinar las ideas previas del alumno a través de preguntas intercaladas sobre el tema de electricidad. 2. Describir el siguiente esquema, indicar la importancia que tiene la electricidad en nuestros días, elaborar un <i>cuadro de doble entrada</i> con los ámbitos señalados, incluir, importancia, usos, efectos, aplicaciones, ventajas, desventajas de avances tecnológicos; compartir en grupo, recuperar ideas principales y complementar la tabla.		<b>Materiales y recursos didácticos</b> Laptop o Rotafolio o pizarrón Marcadores Cuaderno Modelo esquemático que represente la relación de la electricidad con otros ámbitos (medicina, comunicaciones, educación, abasto de energía, industria, entre otras)
		<b>Aprendizajes esperados</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>Desarrolla habilidades cognitivas propias de la competencia científica</li> <li>Valora las contribuciones de la ciencia para resolver problemas de la sociedad e individuales</li> <li>Valora la importancia del uso racional de la energía y pondera el uso de recursos energéticos para mejora del medio ambiente</li> </ul>
<b>Evaluación</b> <b>Diagnóstica:</b> Analizar las respuestas en clase y establecer una puntuación grupal <b>Formativa:</b> A lo largo del desarrollo de actividades identificar el desempeño de actividades <b>Sumativa:</b> Al cierre de la actividad verificar a través del listado que incluya la mayoría de las actividades que se encuentran en casa		
<b>Bibliografía</b> Se indica en las referencias generales.		

Figura 6.- La importancia de la electricidad.

21



No de Sesiones: 1	Unidad de Aprendizaje: Ciencias Naturales	Unidad temática: Modelos experimentales eléctricos I
<b>Propósitos:</b> Conocer otro circuito alternativo (electrónico) y comparar sus características para saber la utilidad que tiene, caracterizar las diferencias y fundamentar su importancia		
<b>Secuencia didáctica</b>  1. Investigar sobre la diferencia entre un circuito eléctrico y electrónico, aplicar el método analógico y/o comparativo  2. Dirigir al alumno específicamente a concretar en lo siguiente  La electrónica es el control de la electricidad ya que mediante la electrónica podemos manipular la electricidad para realizar alguna acción y en la mayoría de los casos este control nos permite transformar la electricidad en información para el ser humano. Diferencias importantes entre electricidad y electrónica las cuales son: <ul style="list-style-type: none"><li>La electricidad trabaja con elementos pasivos como resistencias, condensadores o capacitores, motores, bobinas o inductores, pero la electrónica trabaja con elementos activos como transistores y amplificadores.</li><li>El objetivo con la electricidad es aprovechar la energía y potencia para diferentes fines, pero el objetivo final de la electrónica es transmitir información, debido a que, posee la capacidad de aprovechar el flujo de la corriente para ello.</li><li>Los aparatos que ocupan electricidad no necesariamente son electrónicos pero todo aparato electrónico debe necesariamente trabajar con electricidad.</li></ul> Con un circuito eléctrico no es posible enviar información, con un circuito electrónico se envía de una información de un lugar a otro, gracias a su característica de poder controlar el flujo de la corriente. La electricidad está asociada a la utilización de elementos pasivos, la electrónica está asociada a la utilización de elementos activos.		<b>Materiales y recursos didácticos</b>  Cuaderno Laptop  <b>Competencias de Aprendizaje</b> <ul style="list-style-type: none"><li>Desarrolla habilidades cognitivas propias de la competencia científica</li><li>Reconoce a la ciencia como una construcción social</li><li>Valora las contribuciones de la ciencia para resolver problemas de la sociedad e individuales</li><li>Organiza los fenómenos naturales desde la perspectiva científica para toma de decisiones respecto al medio ambiente y la salud</li><li>Valora la importancia del uso racional de la energía y pondera el uso de recursos energéticos para mejora del medio ambiente</li></ul>
		
<b>Evaluación</b>  <b>Diagnóstica:</b> Analizar las respuestas en clase y establecer una puntuación grupal <b>Formativa:</b> A lo largo del desarrollo de actividades identificar el desempeño de actividades <b>Sumativa:</b> Al cierre de la actividad verificar a través del listado que incluya la mayoría de las actividades  <b>Bibliografía</b>  Se indica en las referencias generales.		

Figura 7.- Modelos experimentales eléctricos.

No de Sesiones: 1	Unidad de Aprendizaje: Ciencias Naturales	Unidad temática: Conductores y aislantes
<b>Propósitos:</b> Diferenciar con base a sus características la naturaleza de un aislante y un conductor, identifique cuáles materiales son los que se utilizan en la vida diaria y porque, reflexione sobre las alternativas de un uso óptimo de la electricidad, reconozca a nivel mundial la importancia y el impacto económico que tiene este rubro en la economía de un país, identificar los métodos y técnicas utilizadas en el proceso de enseñanza aprendizaje		
<b>Secuencia didáctica</b> 1. Probar con el circuito eléctrico construido, diferentes materiales y crear hipótesis previas al experimento ¿Qué materiales conducen la corriente eléctrica? Ejemplo: Hipótesis "Si se prende la fuente luminosa es conductor si no es un aislante" 2. Comentar sobre la naturaleza de cada material y por qué conduce o no la corriente eléctrica 3. Elaborar un mapa cognitivo, y dependiendo el nivel puede ser mental o conceptual o el que considere conveniente. 4. Supervisar se incluya al menos lo siguiente, mediante un método analógico y/o comparativo, para llevar a una conclusión por semejanza, con base a datos que se pueden comparar y se indican a continuación. 5. Utilizar focos de bajo consumo, usar luz natural lo más posible, graduar aires acondicionados, utilizar los aparatos domésticos con cargas máximas y consumos recomendados, desconectar los refrigeradores, desconectar los aparatos que no se utilicen, hacer limpieza de focos y lámparas para optimizar la iluminación, dar mantenimiento periódico a los aparatos eléctricos, aprovechar las áreas más iluminadas, etc. <ul style="list-style-type: none"> <li>Importancia a nivel mundial, disminuir el consumo, el condicionamiento de los seres vivos por la forma en que se utiliza la energía, la producción y el consumo de energía como responsables del cambio climático, dirigir a la sostenibilidad los mercados energéticos, asumir arquitecturas energéticas como los países pequeños o con economías avanzadas, asumir que los mayores consumidores siguen consumiendo aún más, desempeño energético en México.</li> </ul>		<b>Materiales y recursos didácticos</b> Pila Cables Leds Sockets Muestras pequeñas de: Madera, Plástico, Gafio, Vidrio, Hule, Papel aluminio. <b>Competencias de Aprendizaje</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>Desarrolla habilidades cognitivas propias de la competencia científica</li> <li>Reconoce a la ciencia como una construcción social</li> <li>Valora las contribuciones de la ciencia para resolver problemas de la sociedad e individuales</li> <li>Organiza los fenómenos naturales desde la perspectiva científica para toma de decisiones respecto al medio ambiente y la salud</li> <li>Valora la importancia del uso racional de la energía y pondera el uso de recursos energéticos para mejora del medio ambiente</li> </ul>
<b>Evaluación</b> <b>Diagnóstica:</b> Analizar las respuestas en clase y establecer una puntuación grupal <b>Formativa:</b> A lo largo del desarrollo de actividades identificar el desempeño de actividades <b>Sumativa:</b> Al cierre de la actividad verificar a través del listado que incluya la mayoría de las actividades <b>Bibliografía</b> Se indica en las referencias generales.		

Figura 8.- Conductores y aislantes.





## 5. CONCLUSIONES.

Los docentes en formación desarrollaron secuencias didácticas de temas aparentemente complejos en donde mostraron y expresaron que es una nueva y mejor manera de aprender y enseñar las ciencias. El ambiente de aprendizaje desarrollado permitió una mejor y más relajada comprensión y adquisición de aprendizajes significativos de temas científicos. La selección de talleres fué un medio fundamental pedagógico para el aprendizaje de estrategias métodos y técnicas, así como, un aprendizaje significativo de la parte disciplinar apropiándose así del saber, saber hacer y saber ser, que son las principales competencias a desarrollar. El contenido disciplinar se integra en un sector industrial en pleno auge, por hablar de energías limpias, autos eléctricos, celdas solares, circuitos eléctricos, es decir múltiples salidas profesionales. Se debe preparar para prevenir y resolver problemas, quizá para desarrollar emprendedores, para que los alumnos lleven a las futuras generaciones a una cultura de uso eficiente de energía mediante buenas prácticas, lenguaje claro, ideas y conceptos, pláticas de apoyo mediante recursos digitales, entre otras, enseñándolos, aportaran a la sociedad “buenos usuarios energéticos”. El siguiente paso es la aplicación con los estudiantes en niveles básicos, incluso con la posibilidad de compartir las experiencias en nivel superior y posgrado.

## REFERENCIAS

- [1]. Ander-Egg, (1991), *El Taller una alternativa de renovación pedagógica*. Ed. Magisterio del Río de la Plata.
- [2]. Brown, J. 2016. The current status of STEM education research. *Journal of STEM Education*, 17(4), pp. 52–56.
- [3]. Dewey, J. (1963). *Experience and education*. New York. Macmillan
- [4]. De la Garza, A. (2019). *The STEAM Revolution Transdisciplinary Approaches to Science, Technology, Engineering, Arts, Humanities and Mathematics* © Springer International Publishing AG, part of Springer Nature. Charles Travis Editors.
- [5]. Dolgopolas, V., Dagiené. V. (2021). Computational thinking: Enhancing STEAM and engineering education, from theory to practice. *Computer Applications in Engineering Education*, 29(1), 5—11.
- [6]. Domínguez, P., Oliveros, M. A., Coronado, M. A., Valdez, B. (2019). Retos de ingeniería: enfoque educativo STEM+A en la revolución industrial 4.0. *Innovación Educativa*. V.18: 80, 15-32.
- [7]. Escalona, T. Z, Cartagena, Y.G., González, D.R. (2018), *Educación para el sujeto del siglo XXI: principales características del enfoque STEAM desde la mirada educacional*. Universidad Metropolitana de Ciencias de la Educación (UMCE). Recuperado de <http://revistas.umce.cl/index.php/contextos/article/view/1395>.
- [8]. García, Y., Burgos, F., Reyes, D. (2017). Actividades STEM en la formación inicial de profesores: nuevos enfoques didácticos para los desafíos del siglo XXI. *Diálogos Educativos*, 18, pp. 37–48. Retrieved from <http://www.dialogoseducativos.cl/revistas/n33/garcia>
- [9]. Hewitt P. G. (2002). *Física conceptual*. México: Pearson
- [10]. Bybee, R. (2016), *La enseñanza de la ciencia en la educación básica. Antología sobre indagación. Teorías y Fundamentos de la Enseñanza de las Ciencias Basadas en la Indagación*. Hecho e impreso en México.
- [11]. Kang, N. (2019), A review of the effect of integrated STEM or STEAM (science, technology, engineering, arts, and mathematics) education in





- South Korea. Kang Asia-Pacific Science Education. <https://doi.org/10.1186/s41029-019-0034-y>
- [12]. Keebler, J., Wiltshire, T., Smith, C., Fiore, S. (2013). Picking Up STEAM: Educational Implications for Teaching with an Augmented Reality Guitar Learning System. En: Virtual, Augmented and Mixed Reality: Systems and Applications. Shumaker, R. (Ed.). Springer-Verlag Berlin. p.p. 170-178.
- [13]. Land, M. (2019). The Importance of Integrating the Arts into STEM Curriculum. En: Converting STEM into STEAM Programs. Methods and Examples from and for Education. Arthur J. Stewart Michael P. Mueller Deborah J. Tippins. Editors. Springer Nature Switzerland. P. 11-20
- [14]. Lee, L. (2018), STEAM Lab for Kids. 52 Creative Hands-On Projects for Exploring Science, Technology, Engineering, Art, and Math. Printed in China by Quarry Books.
- [15]. Martínez, J.E. (2017). The Search for Method in STEAM Education. Palgrave Mcmillan. New York. USA. 161 p.
- [16]. Ozkan, G., Umdü T. (2020). Investigating the effectiveness of STEAM education on students' conceptual understanding of force and energy topics. Research in Science & Technological Education, 1-20.
- [17]. Piaget, J. (1978). La equilibración de la estructura cognitiva. Problema central del desarrollo. Madrid. Siglo XXI.
- [18]. Quigley, C. F., Herro, D., Shekell, C., Cian, H. y Jacques, L. (2019). Connected Learning in STEAM Classrooms: Opportunities for Engaging Youth in Science and Math Classrooms. International Journal of Science and Mathematics Education. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10763-019-10034-z>
- [19]. Rojas, G. (2019), Visión STEM para México, Primero Edición. Hecho en México. P. 45
- [20]. Santos, L. (2019), El modelo STEAM, Revista C2 Ciencia y Cultura. <https://www.revistac2.com/el-modelo-steam/> tps://
- [21]. Valero, (2017), Investigación acción. Educ Med Super 2007; 21(4) Escuela Nacional de Salud Pública Investigación-acción.
- [22]. Vygotsky, L. (1930). Mind in society. Cambridge: Harvard University Press.
- [23]. Williams, J. (2011) STEM Education: Proceed with caution. Design and technology education; an International Journal, Special edition: ETEAM-Underpinned by research, 16(1)
- [24]. Yakman, G. (2008) STEAM Education: an overview of creating a model of integrative education. En M.J. de Vries (Ed.). PATT-17 and PATT -19 Proceeding (pp 335- 358). Reston, V.A.: ITEEA
- [25]. Zamorano, T, García Y., Reyes D. (2018). Educación para el sujeto del siglo XXI: principales características del enfoque STEAM desde la mirada educativa. Recuperado de: [https://www.researchgate.net/publication/333824724\\_Educacion\\_para\\_el\\_sujeto\\_del\\_siglo\\_XXI\\_principales\\_caracteristicas\\_del\\_enfoque\\_STEAM\\_desde\\_la\\_mirada\\_educacional](https://www.researchgate.net/publication/333824724_Educacion_para_el_sujeto_del_siglo_XXI_principales_caracteristicas_del_enfoque_STEAM_desde_la_mirada_educacional).
- [26]. Zapata, M. J. (2008). *Jugando con los circuitos eléctricos*. Recuperado el 21 de agosto de 2012 de [http://www.um.es/c/document\\_library/get\\_file?uuid=8bae29ba-8e45-4643-9868-43d999ed1e18&groupId=299436](http://www.um.es/c/document_library/get_file?uuid=8bae29ba-8e45-4643-9868-43d999ed1e18&groupId=299436)





## Determinación de rendimientos de producción de cianoficina de *Arthrospira maxima*

ESMERALDA MUÑOZ MEDRANO<sup>1</sup>, HUGO VELASCO BEDRÁN<sup>2</sup>, ANTONIO COLÍN LUNA<sup>1</sup>, MARGARITA M. GONZÁLEZ BRAMBILA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Energía, Dirección: Av. San Pablo #180. Col. Reynosa Tamaulipas, Ciudad de México, C.P 02200, MÉXICO

<sup>2</sup>Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas (ENCB). Dirección: Carpio esq. Plan de Ayala S/N, Col. Santo Tomás, Ciudad de México, C. P 11340, MÉXICO.

Autor de Correspondencia: Margarita M. González Brambila ([margarita.gonzalezbrambila@gmail.com](mailto:margarita.gonzalezbrambila@gmail.com)).

### RESUMEN

La cianoficina es un polímero de aminoácidos, específicamente de ácido aspártico con grupos laterales de arginina. Se encuentra en la mayoría de las cianobacterias y algunas bacterias heterótrofas. Se produce fuera de los ribosomas y se acumula en forma de gránulos en el citoplasma celular, en condiciones de escasez de fosfatos o azufre. Dentro de las células se usa como un compuesto de almacenamiento de nitrógeno y amortiguador para la fijación de nitrógeno. Se sintetiza por la cianoficina sintetasa. La cianoficina puede utilizarse para producir poliaspartato, que puede ser usado como plástico biodegradable. Uno de los microorganismos que produce cianoficina es *Arthrospira maxima*.

*A. maxima* es una cianobacteria con un alto contenido de proteínas ricas en ácidos grasos esenciales, minerales, vitaminas y pigmentos nutricionales. Su cultivo se ha masificado con la finalidad de obtener biomasa. En este trabajo se evaluaron las constantes cinéticas de producción de la cianoficina obtenida a partir de *A. maxima*, utilizando datos experimentales reportados en la literatura. Se analizó la producción de cianoficina en un medio Zarrouk convencional y en cinco diferentes variantes de este medio de cultivo. En estas variantes se modificaron las concentraciones de las fuentes de carbono y nitrógeno. Se presentan los parámetros cinéticos de crecimiento de *A. maxima* para cada medio de cultivo analizado, así como los coeficientes de rendimiento de consumo de carbono y producción de cianoficina.

**PALABRAS CLAVE:** *Arthrospira maxima*, Cianoficina, Cinética de producción, Parámetros cinéticos, Coeficientes de rendimiento.

### 1. INTRODUCCIÓN.

En la actualidad el recurso natural más utilizado es el petróleo debido la gran cantidad de aplicaciones que tiene como combustible y en la fabricación de pinturas, detergentes, fertilizantes, plásticos, etc.

El consumo de estos derivados continúa creciendo, debido a la gran cantidad de aplicaciones y a su uso como combustible, sin embargo, el impacto que produce en el medio ambiente contribuye de forma muy importante en el calentamiento global del planeta y en general en la generación de residuos sólidos. Un ejemplo de estos compuestos es el poliacrilato de sodio, que se utiliza en la fabricación de pañales y toallas sanitarias, con una degradación que tardar entre los 300 y 400 años [1].

Para reemplazar ciertos productos derivados del petróleo, por alternativas biodegradables que no afecten la salud de las personas, se realizan diferentes estudios y aportaciones. Un ejemplo de esto es la producción de un copolímero que proviene de los gránulos de cianoficina. Su obtención se lleva a cabo mediante el cultivo de cianobacterias, como *Arthrospira maxima*. El cultivo de *A.*







máxima puede realizarse a gran escala y éste no depende de los cambios estacionales.

La cianoficina es un copolímero de ácido aspártico y arginina, que puede llegar a constituir hasta el 10% de la masa celular de las cianobacterias. Este polímero se degrada y se emplea como fuente celular de nitrógeno y sirve como reserva energética para las cianobacterias [2]. Una característica importante de la cianoficina es su capacidad para producir poliaspartato, que es un policarboxilato soluble, no tóxico y biodegradable que podría reemplazar a los poliácridatos no biodegradables en aplicaciones industriales, agrícolas y médicas. [3]

Los gránulos de cianoficina se encuentran en las cianobacterias también llamadas cianófitas o algas azul-verdes. Éstas representan una de las formas de vida más antiguas del planeta, abarcan tamaños desde 0.5 µm hasta colonias macroscópicas.

*Arthrospira máxima*, llamada anteriormente *Spirulina*, es una cianobacteria filamentosas de forma helicoidal, con un tamaño entre 200 y 250 µm [4]. Las diferentes especies de *Arthrospira* tienen un alto contenido de proteínas, son ricas en ácidos grasos esenciales, producen una variedad de minerales, vitaminas y pigmentos nutricionales [5]. Además, forman poblaciones masivas en cuerpos de agua tropicales y subtropicales, en las que existen altos niveles de carbonato y bicarbonato, con pH alto.

En el presente trabajo se evalúan las constantes cinéticas de producción de cianoficina obtenida a partir de la *Arthrospira maxima*, utilizando los datos experimentales reportados por Cabañas García [6]. El objetivo de este estudio contribuirá a mejorar el rendimiento de producción de la cianoficina utilizando *A. máxima*.

## 2. METODOLOGÍA

Se contó con los resultados experimentales reportados por Cabañas García [6]. En dicho trabajo se creció *A. máxima* utilizando como medio base el medio de cultivo conocido como medio Zarrouk, cuya composición se muestra en las Tablas 1 y 2. Además, se llevaron a cabo experimentos con otros cinco medios de cultivo, variando las fuentes de carbono y nitrógeno; la composición de estos medios se muestra en la Tabla 3. En estos medios de cultivo se determinaron las

concentraciones de biomasa y de los sustratos fuente de carbono y nitrógeno, así como la producción de cianoficina.

En la tesis de Cabañas García [6] sólo se contaban con gráficas que representaban los resultados experimentales, por lo que se ocupó el programa *GetData Graph Digitizer 2.26* para la extracción de los datos que se encontraban en estas gráficas.

**TABLA 1.** Composición del Medio de cultivo Zarrouk [6].

Compuesto	g/L	Compuesto	g/L
NaHCO <sub>3</sub>	16	MgSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	0.2
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.5	CaCl <sub>2</sub>	0.04
NaNO <sub>3</sub>	2.5	FeSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	0.01
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.0	EDTA	0.08
NaCl	1.0	Solución de micronutrientes	1.0 mL

**TABLA 2.** Composición de la solución de micronutrientes [6].

Compuesto	g/L
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	2.86
MnCl <sub>2</sub> • 4H <sub>2</sub> O	1.81
ZnSO <sub>4</sub> • 7H <sub>2</sub> O	0.222
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> • 2H <sub>2</sub> O	0.39
CuSO <sub>4</sub> • 5H <sub>2</sub> O	0.79
Ca(NO <sub>3</sub> ) • 6H <sub>2</sub> O	0.0494

**TABLA 3.** Composiciones de los diferentes Medio de cultivo [6].

Variable	Compuestos	g/L
Medio 1	NaHCO <sub>3</sub>	4
	NaNO <sub>3</sub>	2.5
Medio 2	NaHCO <sub>3</sub>	24
	NaNO <sub>3</sub>	3.75
Medio 3	NaHCO <sub>3</sub>	16
	NaNO <sub>3</sub>	0.625
Medio 4	NaHCO <sub>3</sub>	24
	NaNO <sub>3</sub>	0.625
Medio 5	NaNO <sub>3</sub>	2.5
	CO <sub>2</sub>	Inyección de aire (1 L min <sup>-1</sup> )

## 3. OBTENCIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS

Las nomenclaturas empleadas en las diferentes ecuaciones se encuentran en el apéndice A.

Se aplicó el modelo de Monod para obtener los parámetros cinéticos  $\mu_{max}$  y  $K_s$ , que representa el proceso de crecimiento microbiano en función del sustrato limitante [7].

Este modelo se describe mediante la Ecuación (1).

$$\mu = \frac{\mu_{max}S}{S+K_s} \quad (1)$$







Para obtener los parámetros de la ecuación de Monod se calculó la velocidad de crecimiento  $-r_s$  en cada intervalo de tiempo, reportado en los datos experimentales, mediante el método de integración que se observa en la ecuación (2).

$$\frac{dC_s}{dt} = -r_s \quad (2)$$

Posteriormente se llevó a cabo la linealización de la ecuación de Monod mediante los métodos propuestos por Lineweaver Burk, Hanes Woolf y Eadie Hofstee [8].

La linealización de Lineweaver Burk se representa mediante la ecuación (3), que corresponde a la ecuación de una línea recta, donde  $y$  es el inverso de la velocidad de crecimiento,  $S$  es el inverso de la concentración de sustrato, la pendiente es la relación entre la constante de saturación y la velocidad máxima de crecimiento  $m = \frac{K_s}{\mu_{max}}$  y la ordenada en el origen es el inverso de la velocidad máxima de crecimiento  $b = \frac{1}{\mu_{max}}$ .

$$\frac{1}{\mu} = \frac{K_s}{\mu_{max}} * \frac{1}{S} + \frac{1}{\mu_{max}} \quad (3)$$

La linealización de la ecuación de Monod propuesta por Hanes Woolf se obtiene multiplicando la relación lineal de Lineweaver Burk, por la concentración del sustrato limitante, ver la ecuación (4).

$$\frac{S}{\mu} = \frac{1}{\mu_{max}} * S + \frac{K_s}{\mu_{max}} \quad (4)$$

La ecuación 4 también tiene la forma de la ecuación de una línea recta, donde la pendiente es el inverso de la velocidad máxima,  $m = \frac{1}{\mu_{max}}$  y la ordenada al origen es la relación entre la constante de saturación y la velocidad máxima,  $b = \frac{K_s}{\mu_{max}}$ .

La linealización de Eadie Hofstee se obtiene al multiplicar la relación lineal de Lineweaver-Burk por la velocidad específica y la velocidad máxima del crecimiento, ver ecuación (5).

$$\mu = -K_s \frac{\mu}{S} + \mu_{max} \quad (5)$$

La ecuación 5 también tiene la forma de la ecuación de una línea recta, donde  $y$  es la velocidad de crecimiento,  $x$  es la relación de velocidad de crecimiento y la concentración de sustrato. La pendiente es la constante de saturación  $m = K_s$  y la ordena en el origen es la velocidad máxima de crecimiento  $b = \mu_{max}$ .

Se utilizó una cinética de primer orden que se representa en la ecuación (6).

$$r_s = -\frac{dC_s}{dt} = k_1 C_s \quad (6)$$

Separando e integrando la ecuación 6 se tiene que la cinética de orden uno se representa mediante la ecuación (7), en el cual al graficar el logaritmo natural de la concentración de sustrato en función del tiempo y se obtiene una recta con una pendiente de  $-k_1$ .

$$\ln C_s = \ln C_{s0} - k_1 t \quad (7)$$

Se empleó el modelo de Pirt para obtener los parámetros cinéticos del coeficiente de mantenimiento o velocidad de producción de energía para el sustrato ( $m_s$ ) y el rendimiento celular ( $y_{xs}$ ). Este modelo indica que para concentraciones de sustrato muy bajas el rendimiento de la biomasa es nulo, debido a que toda la energía obtenida es usada para mantener las acciones vitales de las células y si la cantidad de sustrato aumenta, la energía obtenida es utilizada para el crecimiento de la biomasa [9].

Este modelo se describe mediante la Ecuación (6).

$$\frac{ds}{dt} = \left[ -\frac{1}{y_{xs}} r_s + m_s \right] x \quad (6)$$

Para adquirir los parámetros cinéticos se llevó a cabo la linealización de la ecuación de Pirt, ver ecuación (7).

$$-\frac{dCs}{dt} * \frac{1}{x} = \left[ \frac{1}{y_{xs}} r_s + m_s \right] \quad (7)$$

La ecuación 7 a pesar de que tiene la forma de la ecuación de la línea recta se le simplificaron los términos de la relación entre las diferenciales del sustrato y del tiempo multiplicados por la inversa de la biomasa ( $-\frac{dCs}{dt} * \frac{1}{x}$ ), ya que éstas pertenecen al cálculo de la velocidad de consumo de sustrato ( $q_s$ ), ver ecuación (8). Por lo que la linealización de la ecuación de Pirt simplificada se describe mediante la ecuación (9). En esta linealización la pendiente es el coeficiente de rendimiento del sustrato respecto a la biomasa  $m = y_{sx}$  y la ordenada al origen es la velocidad de producción de energía  $b = m_s$ .

$$q_s = \frac{1}{x} \left( -\frac{dCs}{dt} \right) = \frac{(s_0 - s_f)}{(t_f - t_0) * x} \quad (8)$$



$$q_s = y_{sx}r_s + m_s \quad (9)$$

Para el rendimiento global del producto a partir de la biomasa [10], se calcula mediante la diferencia de concentración del producto y la diferencia de la concentración de biomasa. Ver ecuación (11).

$$Y_{P/x} = \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (10)$$

De acuerdo con la definición de rendimiento global del producto a partir de sustrato [10], el valor de este parámetro se puede calcular como el cociente entre la diferencia de concentración del producto y la diferencia de consumo de sustrato. Este rendimiento se describe mediante la ecuación (10).

$$Y_{P/S} = -\frac{\Delta P}{\Delta S} \quad (10)$$

## 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Los datos extraídos con el programa *GetData Graph Digitizer 2.26* de las gráficas proporcionadas de la literatura reportada, se muestran en el apéndice B.

### 4.1. Determinación de los parámetros cinéticos de la ecuación de Monod.

La estimación de los parámetros cinéticos de los tres métodos de linealización de la ecuación de Monod para los diferentes medios de cultivo no se lograron aplicar, por lo que se establece que la cinética en estos medios no obedece al modelo de Monod. Para obtener los parámetros cinéticos de los diferentes medios se ajustaron a una cinética de orden 1 donde se observó que en el medio Zarrouk y los medios 2,3 y 4 al graficar la velocidad vs la concentración del sustrato de carbono se encontraron dos cinéticas de orden 1. Ver Figura 1. Los parámetros que se obtuvieron mediante la cinética de orden 1 se muestran en la Tabla 4.

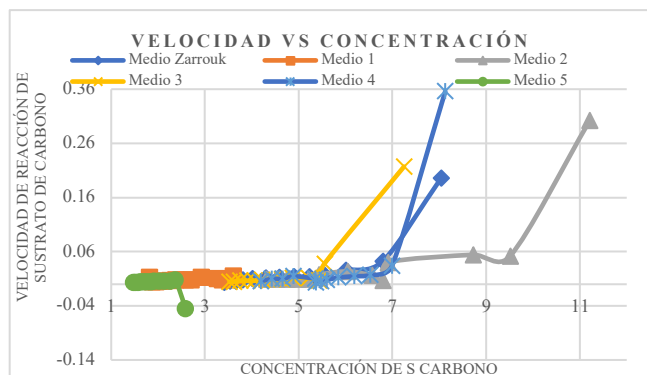


FIGURA 1. Velocidad vs la concentración del sustrato de carbono.

TABLA 4. Parámetros cinéticos de orden 1 para el sustrato de carbono de los diferentes medios de cultivo.

Medios	NaHCO <sub>3</sub> (g/L)	Tasa de crec.	Punto de inflexión	m <sub>1</sub> -K <sub>1</sub> (altas Conc. de sustrato)	m <sub>2</sub> -K <sub>2</sub> (bajas Conc. de sustrato)
Zarrouk	16.1887	0.19575	6.79245	0.0292	0.0024
1	4.06695	0.01412			
2	24	0.30188	9.50943	0.0317	0.0028
3	15.9623	0.21698	5.54717	0.0329	0.0018
4	24.0628	0.35573	6.9876	0.0452	0.0017
5	0.11297	-0.04707			

### 4.2. Determinación de la cinética de producción del consumo de sustrato de carbono.

La determinación de la cinética de producción del sustrato con respecto a la biomasa que se realizó con la linealización del modelo de Pirt, la cual se muestran en la tabla 5 y en la figura 2, donde se determinaron los coeficientes de rendimiento celular de sustrato de carbono, así como sus velocidades de consumo de sustrato para los diferentes medios de cultivo. El medio 1 fue el único que no obedece a la cinética del modelo de Pirt.

TABLA 5. Coeficiente del sustrato de carbono respecto a la biomasa de los diferentes medios de cultivo.

	ms Sustrato de carbono (g/L)	Y <sub>s</sub> /x (g <sub>sustrato</sub> /g <sub>celular</sub> )
Zarrouk	-0.013	1.262
Medio 2	-0.020	1.305
Medio 3	-0.009	1.433
Medio 4	-0.011	1.435
Medio 5	-0.005	1.997

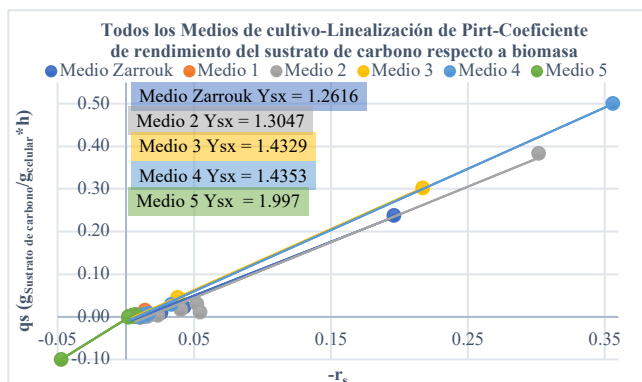


FIGURA 2. Coeficiente de rendimiento del sustrato de carbono respecto a biomasa de los diferentes medios de cultivo -Linealización del modelo de Pirt

Los coeficientes de rendimiento celular de sustrato obtenidos para todos los medios de cultivo muestran cuantos gramos de sustrato carbono se consume para producir un gramo de biomasa.



El medio 5 se observa que necesita consumir más gramos del sustrato de carbono para producir biomasa y esto ocurre porque su fuente de alimentación del sustrato de carbono es CO<sub>2</sub> inyectado por medio de una corriente de aire.

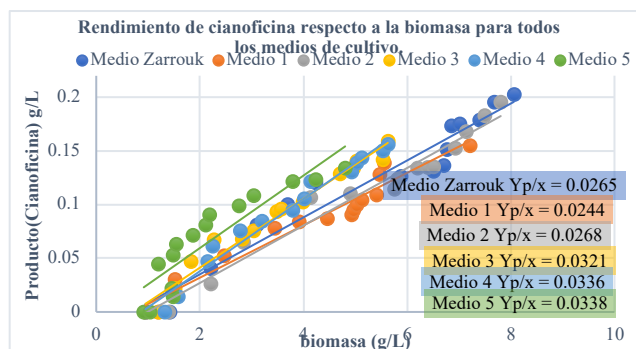
El medio Zarrouk y el medio 2 fueron los que tienen mejor rendimiento celular respecto al sustrato, ya que necesitan menor cantidad del sustrato para producir biomasa.

### 4.3. Determinación de los coeficientes de rendimiento de cianoficina respecto a la biomasa.

El coeficiente de rendimiento del producto cianoficina con respecto a la biomasa para los diferentes medios de cultivo, se determinó mediante una regresión lineal, estos resultados se observan en la tabla 6 y la figura 3.

**TABLA 6.** Coeficiente de rendimiento del producto con biomasa de los diferentes medios de cultivo.

	$Yp/x$ (g <sub>producto</sub> /g <sub>celular</sub> )
Medio Zarrouk	0.0265
Medio 1	0.0244
Medio 2	0.0268
Medio 3	0.0321
Medio 4	0.0336
Medio 5	0.0338



**FIGURA 3.** Coeficiente de rendimiento del producto respecto a biomasa de los diferentes medios de cultivo.

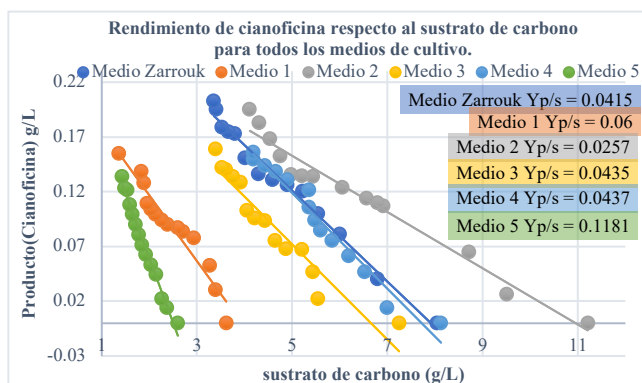
En cuanto al rendimiento de cianoficina respecto a la concentración de biomasa se observa que, el medio 5 presentó una mayor concentración intracelular de cianoficina, esto ocurrió porque *Arthrospira maxima* en este medio consumió de manera rápida la fuente de carbono inyectada por aire, por lo que empezó a absorber la fuente de nitrógeno provocando que se acumularan gránulos de cianoficina ya que ésta se produce por la ausencia de la fuente de nitrógeno.

### 4.3. Determinación de los coeficientes de rendimiento de cianoficina respecto a la fuente de carbono.

El coeficiente de rendimiento del producto con respecto al sustrato de carbono para los diferentes medios de cultivo, se determinó mediante una regresión lineal, estos resultados se observan en la tabla 7 y figura 4.

**TABLA 7.** Coeficiente de rendimiento del producto con la biomasa de los diferentes medios de cultivo.

	$Yp/s$ (g <sub>producto</sub> /g <sub>celular</sub> )
Medio Zarrouk	0.0415
medio 1	0.0600
medio 2	0.0257
medio 3	0.0435
medio 4	0.0437
medio 5	0.1181



**FIGURA 4.** Coeficiente de rendimiento del producto respecto al sustrato de carbono de los diferentes medios de cultivo.

Los medios 1 y 5 presentaron un mayor rendimiento de cianoficina con respecto a la fuente de carbono, lo cual puede interpretarse como que mayor parte del sustrato consumido se utiliza para la generación de gránulos de cianoficina.

## 6. CONCLUSIONES

Para el crecimiento de *A. maxima* se observó que el medio Zarrouk es con el que se obtienen mejores rendimientos de biomasa.

El medio 5 fue con el que se obtuvo un mejor rendimiento de cianoficina con respecto a la biomasa. Este medio es la mejor opción para la producción de cianoficina.

Estos diferentes medios que se analizaron, se pueden ocupar a nivel industrial por que los resultados obtenidos permiten ofrecer una descripción matemática valiosa para el diseño, escalamiento y operación de un futuro proceso de producción de *A. maxima* que puede utilizar fuentes de carbono en forma de CO<sub>2</sub> de aire inyectado y [HCO<sub>3</sub>]. Los





medios que se recomiendan son el medio Zarrouk, los medios 2 y 5 que ofrecieron mejores resultados.

## APÉNDICES

### Apéndice A.

$\mu$  = Velocidad específica de crecimiento (g/Lh),  
 $\mu_{max}$  = Velocidad máxima de crecimiento ( $h^{-1}$ )  
 $S$  = Concentración del sustrato limitante (g/L)  
 $K_s$  = Constante de saturación (g/L).  
 $dC_s$  = Diferencial de concentración de sustrato ( $g_{sustrato}/L$ )  
 $dt$  = Diferencial de Tiempo (h)  
 $-r_s$  = Velocidad de crecimiento (g/Lh).  
 $K_r$  = Constante de reacción  
 $m_s$  = Coeficiente de mantenimiento ( $g_{sustrato}/(g_{celular} \cdot h)$ )  
 $Y_{s/x}$  = Coeficiente de rendimiento sustrato respecto a biomasa ( $g_{sustrato}/g_{celular}$ )  
 $X$  = Biomasa ( $g_{celular}/L$ ).  
 $q_s$  = Velocidad de consumo de sustrato ( $g_{sustrato}/g_{celular} \cdot h$ )  
 $s_0$  = Sustrato inicial ( $g_{sustrato}$ )  
 $s_f$  = Sustrato final ( $g_{sustrato}$ )  
 $t_0$  = Tiempo inicial (h)  
 $t_f$  = Tiempo final (h)  
 $Y_{p/x}$  = Coeficiente de rendimiento del producto respecto a la biomasa ( $g_{producto}/g_{celular}$ )  
 $Y_{p/s}$  = Coeficiente de rendimiento del producto respecto al sustrato ( $g_{producto}/g_{sustrato}$ )  
 $\Delta P$  = masa del producto ( $g_{producto}$ )  
 $\Delta S$  = masa del sustrato de consumidos ( $g_{sustrato}$ ).  
 $\Delta X$  = masa de la biomasa ( $g_{celular}$ )

### Apéndice B

**TABLA 8.** Datos de Biomasa y Tiempo de todos los medios de cultivo [6].

Tiempo (hrs)	Biomasa g/L					
	Medio Zarrouk	medio 1	medio 2	medio 3	medio 4	medio 5
0	0.94795	0.94795	0.94795	0.94795	0.94795	0.91635
	5	5	5	5	5	7
24	1.42193	1.20074	1.39033	1.20074	1.32714	1.04275
48	2.2119	1.51673	2.2119	1.51673	1.57993	1.48513
72	3.09665	2.46468	2.84387	1.83271	2.1487	1.45353
96	3.69703	3.44424	4.13941	2.27509	2.24349	1.20074
120	4.2342	3.91822	4.89777	2.81227	2.78067	1.48513
144	5.87732	4.45539	5.75093	3.03346	3.19145	1.54833
168	6.50929	4.92937	5.80892	3.47584	3.79182	1.86431
192	6.69888	4.96097	6.19372	3.57063	4.01301	2.1171
216	6.76208	5.02416	6.39851	3.98141	4.13941	2.1803
240	6.85688	5.11896	6.50929	4.70818	4.92937	2.74907
264	7.01487	5.40335	6.92007	4.96097	5.02416	3.03346
288	7.39405	5.46654	7.14126	5.02416	5.11896	3.79182
312	7.67844	5.56134	7.48885	5.52974	5.52974	4.2342
336	8.05762	7.20446	7.80483	5.62454	5.62454	4.80297

**TABLA 9.** Datos del sustrato de carbono y Tiempo de todos los medios de cultivo [6].

Tiempo (hrs)	Sustrato de carbono (g/L)					
	Medio Zarrouk	medio 1	medio 2	medio 3	medio 4	medio 5
0	16.1887	4.0669	24	15.9623	24.062	0.11297
24	8.03774	3.6150	11.207	7.24528	8.1257	2.59833
48	6.79245	3.3891	9.5094	5.54717	6.9874	2.37238
72	6	3.2761	8.7169	5.43396	6.5284	2.25941
96	5.54717	2.9372	6.9056	5.20755	6.1806	2.14644
120	5.22075	2.7113	6.7924	4.86792	5.8342	2.03347
144	4.90021	2.5983	6.5660	4.64151	5.6004	1.92643
168	4.58113	2.3853	6.0471	4.4283	5.4789	1.85053
192	4.29792	2.2594	5.4339	4.21509	5.3580	1.77753
216	4.01509	2.1334	5.2075	4.05189	5.3502	1.70456
240	3.80054	2.0305	4.9811	3.90894	4.8901	1.64215
264	3.66226	1.9575	4.7547	3.74906	4.6563	1.5862
288	3.53090	1.8875	4.5283	3.60906	4.4215	1.53236
312	3.40943	1.8315	4.3086	3.52264	4.1881	1.48193
336	3.3566	1.3674	4.1090	3.39623	4.1802	1.43565

**TABLA 10.** Datos del producto cianoficina y Tiempo de todos los medios de cultivo [6].

Tiempo (hrs)	Producto (Cianoficina) g/L					
	Medio Zarrouk	medio 1	medio 2	medio 3	medio 4	medio 5
0	0	0	0	0	0	0
24	0	0	0	0	0	0
48	0	0.03037	0.02626	0.02216	0.01395	0.01395
72	0.08126	0.05253	0.06485	0.04679	0.04679	0.02216
96	0.09976	0.07798	0.10671	0.06731	0.06156	0.04461
120	0.12031	0.08373	0.11017	0.06813	0.07552	0.05325
144	0.12641	0.08701	0.11410	0.07552	0.08455	0.06285
168	0.13098	0.09029	0.12395	0.09358	0.09440	0.07131
192	0.13626	0.09440	0.13380	0.09604	0.10553	0.08083
216	0.15104	0.09932	0.13462	0.10261	0.12159	0.09022
240	0.17320	0.10425	0.13544	0.12888	0.13070	0.09914
264	0.17485	0.10917	0.15268	0.13380	0.13862	0.10835
288	0.17895	0.12806	0.16828	0.14037	0.14376	0.12149
312	0.19537	0.13873	0.18306	0.14201	0.14986	0.12313
336	0.20276	0.15514	0.19537	0.15925	0.15625	0.13380

## REFERENCIAS

- [1]. Martinez, G., Alvarado, S., Francis de Jesus, Lopez, L., & Torres, E. *COMEGEL*. Revista del Desarrollo Urbano y Sustentable, Vol.2 No.5:40-46(2016). [https://www.ecorfan.org/bolivia/researchjournals/Desarrollo\\_Urbano\\_y\\_Sustentable/vol2num5/Revista\\_del\\_Desarrollo\\_Urbano\\_y\\_Sustentable\\_V2\\_N5\\_4.pdf](https://www.ecorfan.org/bolivia/researchjournals/Desarrollo_Urbano_y_Sustentable/vol2num5/Revista_del_Desarrollo_Urbano_y_Sustentable_V2_N5_4.pdf)
- [2]. Madigan T., M., Martinko M., J., Dunlap V., P., & Clark P., D. *Dominio Bacteria: grampositivas y otras bacterias*. En Biología de los Microorganismos Madrid: PEARSON EDUCACIÓN: 2009, p 513.
- [3]. Börnke, F., & Broer, I. *Tailoring plant metabolism for the production of novel polymers and platform chemicals*. Current Opinion in Plant Biology, Vol 13, pp. 354–362, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.pbi.2010.01.005>





- [4]. Guevara, M., Freitas, L., Lodeiros, C., & Arredondo V., B. O. *Crecimiento y composición bioquímica de Arthrospira platensis (division cyanophyta) cultivada a diferentes salinidades y fuentes de Nitrógeno*. Bol. Inst. Oceanogr. Venezuela Vol 53(1), pp. 3-13, 2014. <https://cibnor.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1001/1268/1/PUB-ARTICULO-2596.PDF>.  
Obtenido de CIBNOR REPOSITORIO
- [5]. P. J. Janssen, N. M.-C. *Genome Sequence of the Edible Cyanobacterium Arthrospira sp. PCC 8005*. JOURNAL OF BACTERIOLOGY, pp. 2465–2466, 2010. DOI: 10.1128/JB.00116-10
- [6]. Cabañas García, Y. A. *Caracterización de la producción de cianoficina a partir de Arthrospira maxima en un cultivo por lote (Proyecto de Investigación para obtener el título de Ingeniero Bioquímico)*, Ciudad de México: Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas; 2018, p. 22-53.
- [7]. Monod J. *The growth of bacterial cultures*. Ann RevMicrobiol. 1949; 3:371-394.
- [8]. Alvarado L., A. I., & Valdez A., M. E. *Determinación de los parámetros cinéticos como: la velocidad máxima de reacción y la constante de crecimiento en el proceso fermentativo del mucílago de cacao CCN-51 caso Ecuador, Zona 6(Trabajo para obtener el título de Ingeniería Química)*. Ecuador: Universidad de cuenca, Facultad de Ciencias Químicas; 2019, p. 40-75.
- [9]. Pirt S. *The maintenance energy of bacteria in growing cultures*. Proc R Soc Lond B Biol Sci. 1965;163(991):224-231
- [10]. Doran, P. *Bioprocess Engineering Principles*. 2 ed. Waltham, MA, USA; ELSEVIER; 2013, p. 633.







## Electronic properties of zirconium and lead carbide monolayers

HÉCTOR MUÑOZ<sup>1</sup>, JAIME E. ANTONIO<sup>1</sup>, RAÚL ESCAMILLA<sup>2</sup>, MARTÍN ROMERO<sup>3</sup>,  
ELIEL CARVAJAL<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica-Culhuacán, Instituto Politécnico Nacional, Av. Santa Ana 1000, Ciudad de México, 04440, México

<sup>2</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, Ciudad de México, 04510, México

<sup>3</sup>Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-399, México Ciudad de México, 04510, México

Autor de Correspondencia: Eliel Carvajal (e-mail: ecarvajalq@ipn.mx).

H. Muñoz and J.E. Antonio, want to acknowledge the support from CONACYT and BEIFI-IPN. This work was partially supported by the projects IPN-SIP 20201114 and 20210203, as well as UNAM-DGAPA-PAPIIT Program under Grant IN101421. Calculations were done using resources from the Supercomputing Center DGTIC-UNAM.

**ABSTRACT** Since some years ago, 2D structures have been considered as relevant materials for devices used in the energy sector to increase the efficiency of renewable energy devices. Among these nanomaterials, the zirconium and lead carbide monolayers were studied to set these as a reference since these carbides were not studied enough. In this work, the electronic properties of zirconium and lead carbide monolayers are described; from results obtained by first-principles calculations based on the Density Functional Theory. All the studied monolayer models were generated being parallel to the (1 1 1) crystallographic plane. The calculated lattice parameters and band structure for ZrC are in good agreement with previous experimental and theoretical results published elsewhere, while the PbC behaves according to the trend shown by other Group IV carbides. The systems are energetically stable, and the band structure and DOS show that both monolayers have associated a metallic nature with their more stable structures.

**KEYWORDS:** carbides, monolayer, DFT, electronic properties.

### 1. INTRODUCTION

Two-dimensional (2D) honeycomb structures are very interesting due to their unique link between symmetry and their peculiar physical, chemical, and electronic properties [1]. The most studied 2D monolayers for the energy sector are graphene [2-4], dichalcogenides [5-6], phosphorene [7-8] and the group IV elements and III [9-10] and IV [11-13]

binary compounds. However, the transition metal binary carbides (TMBC) also display interesting electronic, mechanical, and thermal properties [29]: extreme hardness, superconductivity, magnetic susceptibility, electrical resistivity, and chemical resistance; all these make TMBC attractive for a wide range of applications, such as high-speed steel cutting tools, optical and mechanical coatings, catalysis, electronics, optoelectronics, photonics, and energy storage [14-17]. The use of hydrogen as a fuel has increased due to the reduction of greenhouse gases from fossil fuels. One of the problems in hydrogen technology is its storage; in this sense, it has been theoretically demonstrated that graphene is a compound that can be used in H<sub>2</sub> storage devices because it has a gravimetric density of up to 15.4 wt% and binding energies of 0.2 eV/H<sub>2</sub> [4]. The similarity of the electronic properties of the carbides studied with graphene could give us indications that ZrC and PbC are compounds to store H<sub>2</sub>.

Zirconium carbide (ZrC) is a TMBC whose crystallization ground state is the rock salt type, and their hardness originates on the transition metal (Zr) 3d- and the carbon (C) 2p-orbitals interaction (covalent character). However, the Zr to C charge transfer causes an ionic character, while Zr states near the Fermi level generate a metallic character [15,18-19].

On the other hand, lead carbide (PbC) was reported for the first time by J. F. Durand (1923), when he synthesized PbC<sub>2</sub> derived from calcium in an aqueous solution of lead acetate; however, these studies were not reproduced. Later, in 1965, J. C. Masson and P. Cadot found C and Pb compounds, derived





from lead acetylene but were unable to separate the PbC crystals [30]. It was until 2002 when the electronic properties of this compound were described through theoretical studies by Wang and Ye [20].

For this work, theoretical calculations were performed on ZrC and PbC, using the Density Functional Theory (DFT), to obtain the most stable systems; and the non-magnetic (NM), ferromagnetic (FE), and antiferromagnetic (AF) configurations were modeled. The calculation schemes are described in section 2; the structural and electronic properties of the studied compounds are described in section 3, and finally, the conclusions of the results obtained are discussed in section 4.

## 2. METHODOLOGY

First-principles calculations on the DFT scheme [21], have been carried out using the Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms (SIESTA) code [22], to study the properties of ZrC and PbC monolayers. The crystallographic (1 1 1) plane was employed to model the monolayers. The exchange and correlation effects were simulated by the Generalized Gradient Approximation (GGA) and the Local Density Approximation (LDA), with the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [23] and Ceperley and Alder (CA) [24] parameterization, respectively; and both methods were adopted with a nonlocal norm-conserving Troullier-Martins pseudo-potential [25]. A 1x1 supercell was used for geometric optimization, and a 2x2 supercell was used to obtain the electron density difference; furthermore, a vacuum of 10 times the lattice parameter was left. The cut-off energy for the basis set was 360 Rydberg (Ry), the integration over the Brillouin zone was sampled using a 5x5x1 grid on the Monkhorst-Pack scheme, the force between atoms was limited to 0.01 eV/Å, the ionic displacement was limited to 0.105 Å and the tension was limited to 1 GPa.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. Structural properties

The calculated lattice parameter value for ZrC (Table 1) is close to that reported in reference [26], but is greater than the ones reported in [27]; these differences can be attributed to the overestimation of the values due to the approximations taken into account in the computational calculations studied.

For the PbC case, the LDA-calculated lattice parameter values are greater than those GGA-calculated. Compared to group IV carbides, it can be observed that the GeC and SnC values are higher than those calculated with GGA but LDA is

between both compound's values. A lattice parameter increase is observed for the monolayers [1], when element's atomic number in the compound increases; however, it has been reported that the SiC, GeC and SnC monolayers have a planar structure [1] while for PbC have a buckling (Fig. 1 (a)) causing that the lattice parameter to be less than expected.

**TABLE 1. Calculated lattice parameters for ZrC and PbC monolayers.**

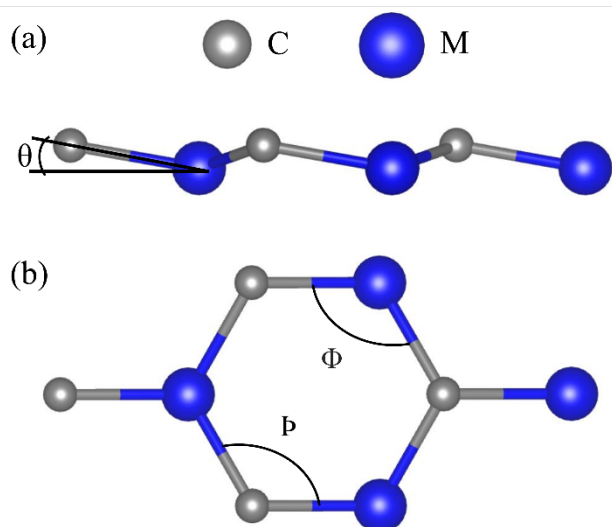
Structure	Approximation	Magnetic configuration	<i>a</i> (Å)
ZrC	GGA-PBE	NM	3.344
		FE	3.342
		AF	3.342
	PBE-GMRV [26]	-	3.32
	Experimental [27]	-	3.25
PbC	GGA-PBE	NM	3.036
		FE	3.042
		AF	3.041
	LDA-CA	NM	3.348
		FE	3.413
SiC	LDA GW <sub>0</sub> [1]	AF	3.349
GeC		-	3.07
SnC		-	3.22
			3.55

The buckling angles are 12.2° and 19.7° for ZrC and PbC, respectively (Table 2); and this angle difference is linked to the bond length: Pb-C (2.32 Å) is greater than Zr-C (2.13 Å). The group IV (Si, Ge, Sn and Pb) carbides exhibit a bond length's increase as the atomic radius increases. For planar honeycomb structures (SiC, GeC and SnC) the internal angles measure is 120°; for those structures with buckling the C-M-C ( $\phi$ ) and M-C-M ( $\theta$ ) angles are different (Fig. 1 (b)): for  $\phi$  the values are 119.5° (ZrC) and 119.4° (PbC), while for  $\theta$  is 121.1° for both carbides.

**TABLE 2. Bond lengths (C-M), buckling angle ( $\theta$ ) and C-M-C ( $\phi$ ) and M-C-M ( $\theta$ ) angles calculated for ZrC and PbC monolayers**

Structure	C-M (Å)	$\theta$ (deg)	$\phi$ (deg)	$\theta$ (deg)
ZrC	2.13	12.2	119.5	121.1
PbC	2.32	19.7	119.4	121.1
SiC [1]	1.77	0	120	120
GeC [1]	1.86	0	120	120
SnC [1]	2.05	0	120	120

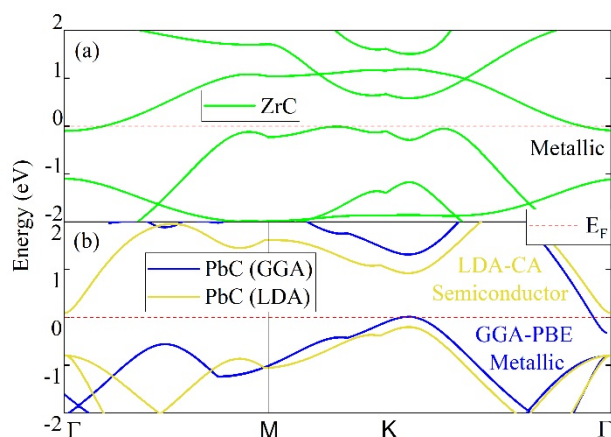




**FIGURE 1.** (a) Side and (b) top views for monolayers, C and M (Zr or Pb) atoms are represented by gray and blue spheres, respectively.

### 3.2. Electronic properties

The calculated band structure for ZrC (Fig. 2 (a)) is in good agreement with the results reported by Yang *et al.* [27]: it is a metallic compound. However, the results from calculations for PbC describe two types of materials (Fig. 2 (b)): the GGA calculations reproduce a metallic material while the LDA calculations reproduce a semiconductor.

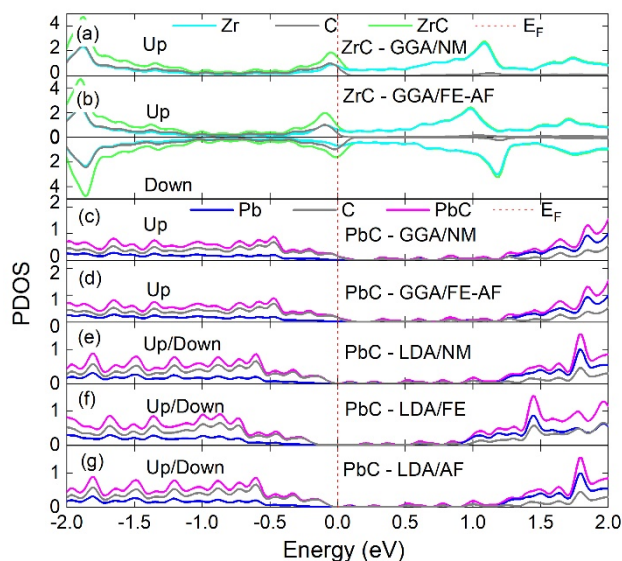


**FIGURE 2.** Electronic band structure of (a) ZrC and (b) PbC. The Fermi energy is set at 0 eV.

At the partial (PDOS) and total (DOS) density of states (Fig. 3), it is possible to observe that, for the conduction band (CB) of the ZrC, C and Zr atoms contribute states equally for all magnetic behaviors; meanwhile the conduction band (CB) has

a high contribution from the Zr states. There is a high states' concentration near the Fermi level ( $E_F$ ), at energies less than -1.5 eV and between the values 0.7 and 1.3 eV. The PbC's CB is similar to that for ZrC since the metals' states contribution predominates; in contrast, at the PbC's VB, the C states contribute more than those from Pb atoms. From -0.4 to 0.1 eV, the GGA-calculated states increase and stabilize for lower energies, but there is a higher states' concentration at energies greater than 1.3 eV (CB). On the other hand, the LDA-calculated DOS is similar to the GGA-calculated one; nevertheless, the states do not contribute to the  $E_F$ . For the NM and AF cases, there is a small energy gap (0.01 eV), while for the FE case the bandgap is 0.29 eV.

For all the magnetic configurations of the ZrC, the electron density difference indicates that C gains charge while Zr shares it (0.57 |e|, Fig. 4 (a)). The Zr-Zr charge distribution is lower than that at the C-Zr atoms. The calculated charge concentration differs it is 0.63 |e| for all PbC magnetic configurations (GGA), or 0.60 |e| (NM and AF) and 0.57 |e| (FE) if it was calculated by the LDA; however, the charge concentration is more uniform than that for ZrC, and this is reflected in the uniform Pb-Pb charge concentration.



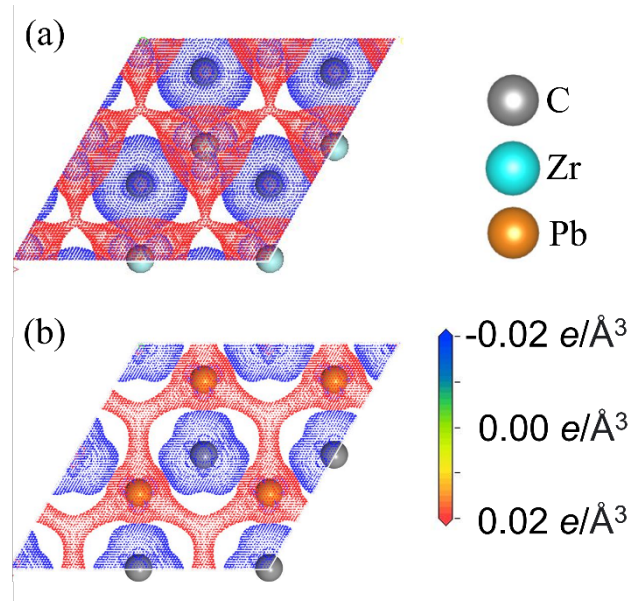
**FIGURE 3.** (a) DOS for ZrC (green) and PbC (magenta), and PDOS for C (gray), Zr (blue light) and Pb (orange) atoms. The GGA (a, b, c, d) and LDA (e, f, g) results are compared.

If the total energy of a system is less than that for the set of their free atoms, it is stable, and the difference between these energies is the cohesive energy ( $E_{coh}$ ) [31]. Then, the  $E_{coh}$  was calculated to determine the most stable structures due to the similarity among the ZrC's magnetic configurations and because the GGA and LDA calculations lead to different results for the PbC:

$$E_{coh} = \frac{mE_M + nE_C - E_{tot}}{m+n}, \quad (1)$$

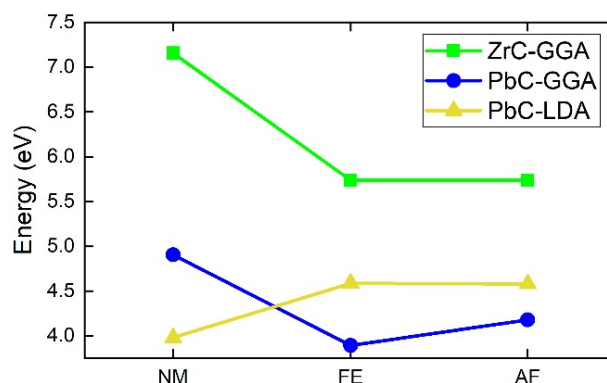
$E_M$  and  $E_C$  are the total energy for the isolated metal (Zr or Pb) and C atoms;  $m$  and  $n$  are the numbers of metallic and C atoms, respectively, in the system's cell; and  $E_{tot}$  is the ZrC and PbC total energies.

The NM configuration of the ZrC is more stable (than the FE and the AF). For the PbC case, the GGA calculations exhibit the NM as the most stable structure, followed by the AF and the FE. But the LDA calculations indicate that the NM is the most unstable structure.



**FIGURE 4.** Electron density difference for (a) ZrC and (b) PbC. The C, Zr and Pb are represented by the gray, light blue, and orange spheres, respectively.

**FIGURE 5.** Cohesive energy for the ZrC and PbC different magnetic configurations: NM, FE, and AF.



## 6. CONCLUSIONS

We performed ab-initio calculations based on the DFT, to study the structural and electronic properties of ZrC and PbC. The calculated lattice parameters values and the band structure agree with previous experimental and theoretical results, giving reliable results for the reproduction of the studied properties. Carbon atoms gain charge while metal atoms donate it. The most stable systems are the NM (GGA approach) and have associated a metallic behavior. The electronic properties of ZrC and PbC are very similar to graphene; these carbides could be useful materials for storing hydrogen. However, these carbides can be studied as anions or electrolytes in Li, Na or K batteries, as useful compounds in catalysis such as CO<sub>2</sub> or methane, and even in the detection of gases harmful to health. These results motivate us to study other properties such as mechanical, optical, and vibrational to find useful applications in sectors such as metallurgical, aeronautical, and energy.

## ACKNOWLEDGMENTS

H. Muñoz and J.E. Antonio want to acknowledge the support from CONACYT and BEIFI-IPN. This work was partially supported by the projects IPN-SIP 20201114 and 20210203, as well as by the UNAM-DGAPA-PAPIIT Program under Grant IN101421. Calculations were done using resources from the Supercomputing Center DGTIC-UNAM.





## REFERENCES

- [1]. Şahin H, et al., *Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: First-principles calculations*. Phys Rev. B 80:155453 (2009). 10.1103/PhysRevB.80.155453.
- [2]. Gao Y, *Graphene and polymer composites for supercapacitor applications: A review*. Nanoscale Res Lett 12:1-17 (2017). 10.1186/s11671-017-2150-5
- [3]. Sun Y and Shi G, *Graphene/polymer composites for energy applications*. J Polym Sci Part B: Polym Phys 51:231-352 (2013). 10.1002/polb.23226.
- [4]. Zhou M, et al. *Strain effects on hydrogen storage capability of metal-decorated graphene: A first-principles study*. Appl Phys Lett 97:103109 (2010). 10.1063/1.3486682.
- [5]. Chhowalla M, et al. *Phase-engineered transition-metal dichalcogenides for energy and electronics*. MRS Bull 40:585-591 (2015). 10.1557/mrs.2015.142.
- [6]. Wang H, Feng H and Li J, *Graphene and graphene-like layered transition metal dichalcogenides in energy conversion and storage*. Small 10:2165-2181 (2014). 10.1002/smll.201303711.
- [7]. Jain R, et al. *Phosphorene for energy and catalytic application - Filling the gap between graphene and 2D metal chalcogenides*. 2D Mater 4:042006 (2017). 10.1088/2053-1583/aa89b3.
- [8]. Tao Y, et al. *Few-layer phosphorene: An emerging electrode material for electrochemical energy storage*. Appl Mater Today 15:18-33 (2019). 10.1016/j.apmt.2018.12.008.
- [9]. Dinh KN, et al. *Nanostructured metallic transition metal carbides, nitrides, phosphides, and borides for energy storage and conversion*. Nano Today 25:99-121 (2019). 10.1016/j.nantod.2019.02.008.
- [10]. He Q, et al. *Computational investigation of 2D 3d/4d hexagonal transition metal borides for metal-ion batteries*. Electrochim Acta 384:138404 (2021). 10.1016/j.electacta.2021.138404.
- [11]. Arellano LG, et al. *Hydrogen storage capacities of alkali and alkaline-earth metal atoms on SiC monolayer: A first-principles study*, Int J Hydrogen Energy 56:20266-20279 (2020). 10.1016/j.ijhydene.2020.03.078.
- [12]. Arellano LG, et al. *Ab initio study of hydrogen storage on metal-decorated GeC monolayers*. Int J Hydrogen Energy (2021). 10.1016/j.ijhydene.2021.04.135.
- [13]. Cid BJ, et al. *Hydrogen storage on metal decorated pristine siligene and metal decorated boron-doped siligene*, Mater Lett 293:129743 (2021). 10.1016/j.matlet.2021.129743.
- [14]. Singh A, Aynyas M and Sanyal SP, *Phase transition and high pressure behavior of Zirconium and Niobium carbides*. Cent Eur J Phys 7:102-107 (2009). 10.2478/s11534-008-0117-y.
- [15]. Chauhan M and Gupta DC, *Electronic, mechanical, phase transition and thermo-physical properties of TiC, ZrC and HfC: High pressure computational study*. Diam Relat Mater 40:96-106 (2013). 10.1016/j.diamond.2013.10.011.
- [16]. Yu T, et al. *TiC<sub>3</sub> Monolayer with High Specific Capacity for Sodium-Ion Batteries*. J Am Chem Soc 140:5962-5968 (2018). 10.1021/jacs.8b02016.
- [17]. Nan J, et al. *Nanoengineering of 2D MXene-Based Materials for Energy Storage Applications*. Small. 17:1902085 (2021). 10.1002/smll.201902085.
- [18]. Abdel Rahim GP, Rodriguez JA, Moreno-Armenta MG, *First principles study of the structural, electronic, and magnetic properties of ZrC*. Solid State Phenom, 257:211-215 (2017). 10.4028/www.scientific.net/SSP.257.211
- [19]. Hao A, et al. *First-principles investigations on electronic, elastic and thermodynamic properties of ZrC and ZrN under high pressure*. Mater Chem Phys 129:99-104 (2011). 10.1016/j.matchemphys.2011.03.060
- [20]. Wang SQ and Ye HQ, *Plane-wave pseudopotential study on mechanical and electronic properties for IV and III-V crystalline phases with zinc-blende structure*. Phys Rev B 66:235111 (2002). 10.1103/PhysRevB.66.235111
- [21]. Hohenberg P and Kohn W, *Inhomogeneous Electron Gas*. Phys. Rev. 136:B864-B871 (1964). 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [22]. Soler JM, et al. *The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation*. J Phys Condens Matter 14:2745-2779 (2002). 10.1088/0953-8984/14/11/302.
- [23]. Perdew JP, Burke K and Ernzerhof M, *Generalized gradient approximation made simple*. Phys Rev Lett 77:3865 (1996). 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [24]. Ceperley DM and Alder BJ, *Ground state of the electron gas by a stochastic method*. Phys Rev Lett 45:566 (1980). 10.1103/PhysRevLett.45.566.
- [25]. Fuchs M and Scheffler M, *Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory*. Comput Phys Commun 119:67-98 (1999). 10.1016/S0010-4655(98)00201-X.
- [26]. Aizawa T, Suehara S and Otani S, *Silicene on zirconium carbide (111)*. J Phys Chem C 118:23049-23057 (2014). 10.1021/jp505602c.







- [27]. Zaid H, et al. *Influence of ultra-low ethylene partial pressure on microstructural and compositional evolution of sputter-deposited Zr-C thin films*. Surf Coatings Technol 398:126053 (2020). 10.1016/j.surfcoat.2020.126053.
- [28]. Yang XY, et al. *Mechanical, electronic, and thermodynamic properties of zirconium carbide from first-principles calculations*, Chinese Phys B 24:116301 (2015). 10.1088/1674-1056/24/11/116301.

## Books

- [29]. Gubanov VA, Ivanovsky AL and Zhukov VP, *Electronic Structure of Refractory Carbides and Nitrides*. Cambridge University Press (2005). ISBN-13: 978-0-521-41885-0.
- [30]. Emeleus HJ and Sharpe AG, *Advances in inorganic chemistry and radiochemistry*. Academic Press 10 (1967).
- [31]. Mizutani U, et al. *Electron Theory of Complex Metallic Alloys*. Phys Metall Fifth Ed. 2015. ISBN- 978-0-444-53770-6.

**Eliel Carvajal Quiroz.** He has been teaching and researching at the Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (Culhuacán) of the Instituto Politécnico Nacional, currently being a full-time Professor-Researcher B. He did postgraduate studies at the Universidad Nacional Autónoma de México, having graduated as a Physicist in 1995, M.S. in 1997 and D.S. in 2004.



Since January 2010, he has supervised four bachelor's thesis and nine master's theses, and another three master's theses.

He has 28 publications in indexed journals of international circulation, he has also presented approximately one hundred works in national and international conferences and has been responsible for four research projects and participated in another three. Additionally, he has given eight invited conferences in different national institutions of higher education.

**Héctor Muñoz González.** He is a student at the Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica Unidad Culhuacán at the Instituto Politécnico Nacional. He born in Mexico City, México; in Xalapa, Veracruz he got a degree in civil engineering in 2012 and received his M.S. at the ESIME Culhuacán in 2020. His main research area is solid state physics.



He has participated in various activities related to a civil building supervisor and in the Pipeline Flexibility Analysis. Among the activities is the verification of compliance with regulations and safety, personnel management and review of the volume of work. As well as the elaboration of the study of support, materials list and reports of stress analysis of the pipelines.

As a student, he has participated in several national and international congresses publicizing the advances related to doctoral research, which there is a recognition of the first place in a poster presentation during the

online Simposio Anual de Estudiantes relacionados a la Ciencia e Ingeniería de Materiales 2020.

**Jaime Eugenio Antonio Pallares.** Currently, he is a PhD student in Energy at the Instituto Politécnico Nacional (IPN), at the ESIME Culhuacán. In 2017 he obtained the title of Mechanical Engineer with a specialty in Mechanical Design from the IPN unit ESIME Culhuacán. In 2019 he obtained the degree of Master of Science in Energy Systems Engineering from the IPN unit ESIME Culhuacán. His areas of interest are around electrochemical and photovoltaic systems, as well as the synthesis of compounds experimentally. Similarly, he studies the use of nanostructures as well as the mechanical and electronic properties they present. He currently has the following publications as main author and co-author: DFT Electronic Properties and Synthesis Thermodynamics of  $\text{Li}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$  Electrolytes for Li-Ion Batteries; A First-Principles Investigation on the Electronic and Mechanical Properties of 1T  $\text{TiSe}_2$  Multilayers for Energy Storage, Exposed Surface and Confinement Effects on the Electronic, Magnetic, and Mechanical Properties of  $\text{LaTiO}_3$  Slabs; Phase transition and mechanical, vibrational, and electronic properties of NbC under pressure; LDA+U study of hydrostatic pressure effect on double perovskite  $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ ; crystal structure, mechanical and electronic properties; and Pressure effect on the mechanical and electronic properties of the tungsten triboride doped with iron: a first-principles study.



**Raúl Escamilla Guerrero.** He is a profesor at the Instituto de Investigaciones en Materiales at the Universidad Nacional Autónoma de México. He born and studied in Mexico City, México and received his B.S. in 1991, M.S. in 1994 and D.S. in 1999. His main research area is solid state physics.

He has been a teacher for 30 years at bachelor and postgraduate levels. In addition, he has been associated for 19 years as a researcher at the Departamento de Materia Condensada y Criogenia- UNAM.

Among the most important publications is the Kinetic and Reaction Mechanism of  $\text{CO}_2$  Sorption on  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ : Study of the Particle Size Effect (2007, 218 quotes), synthesis by molten salt method of the  $\text{AFeO}_3$  system ( $\text{A} = \text{La, Gd}$ ) and its structural, vibrational and internal hyperfine magnetic field characterization (2014, 58 quotes), Ferromagnetic behavior of high-purity  $\text{ZnO}$  nanoparticles (2011, 52 quotes), Crystalline structure and the superconducting properties of  $\text{NbB}_{2+x}$  (2004, 49 quotes) and effect of substrate bias voltage on corrosion of  $\text{TiN/Ti}$  multilayers deposited by magnetron sputtering (2007, 42 quotes). In 2021, he has obtained the medal at 30 of teaching at UNAM.



**Martín Romero Martínez.** He has an appointment of Professor of Titular Career A in the Faculty of Sciences of the UNAM from 2015 to date, he obtained the degree of Doctor in Materials Science and Engineering from the UNAM in the Postgraduate Degree in Materials Science and Engineering in 2013 He obtained a master's degree in Materials Science and Engineering from the same institution and a postgraduate degree in 2010 and a Physics degree from the Faculty of Sciences of the UNAM in 2007. His lines of research are synthesis and characterization of intermetallic systems with properties superconducting, Synthesis and characterization of metallic oxides (perovskites, pyrochlorines), Study of structural, mechanical, electronic and vibrational properties of perovskite, pyrochloric and metallic systems based on DFT.





---

He is a member of the Sistema Nacional de Investigadores level 1 researchers since 2015 to date and a member of the Programa de Primas al Desempeño del Personal Académico de Tiempo Completo level C UNAM.



## Parametric adjustment of a dynamic model for optimization and control of a Generator-Condenser integrated to Absorption Heat Transformer

N.I. ORTEGA-MOJICA<sup>1</sup>, A. PARRALES-BAHENA<sup>2</sup>, I. CANELA-SÁNCHEZ, C. MORALES-MORALES, J. DELGADO-GONZAGA AND D. JUÁREZ-ROMERO<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Morelos, 62209, México.

<sup>2</sup>CONACYT-Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Morelos, 62209, México.

Autor de Correspondencia: D. Juárez-Romero (e-mail: djuarezr7@gmail.com)

**ABSTRACT** Absorption Heat Transformer (AHT) has been proposed as a feasible energy saving technology, since it can recover around 50% of industrial residual energy. Certainly, there are different challenges with the implementation of this technology. In particular, the manual adjustment of the flow and temperature of the heating water, are the main control variables that determine the behavior in the generator (or desorber). For the analysis of the process, a mathematical model was carried out that establishes indeterminate parameters (coefficients of friction and heat transfer) that cannot be measured directly. Therefore, the purpose of this work is to present a mathematical model that must be adjusted to the real operation of the reference process.

**KEY WORDS:** Absorption heat transformer, parameter estimation, mathematical models.

### 1. INTRODUCTION

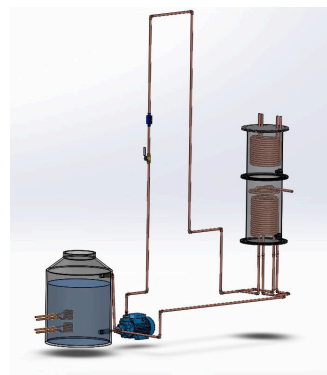
AHT operates in a thermodynamic cycle by absorption for the revaluation of residual heat through the use of wasteful amount of electricity and also operates with working fluids that do not represent a risk to the environment [1]. Certainly, there are different challenges with the implementation of this technology. In particular, the heat supply and the mass flow rate are the main variables to control that determine the behavior of the steam generation process. In the literature there are new reported works that propose mathematical models [2-3- 4-5].

In this work, the results of the experimental AHT tests are analyzed using mathematical models in order to determine the parameters that allow obtaining the optimal performance of the EG. The strategy of this proposal focuses on determining the reference state variables, in terms of mass

flow and pressure from the heating water storage tank to the GE (See Figure 1).

### 2. PROCESS DESCRIPTION

The thermodynamic cycle begins with the supply of heating water through the internal side of the Generator (GE) and Evaporator (EV) coils. At the same time, a LiBr-H<sub>2</sub>O film runs off the external side of the GE and AB (Absorber) coils and is constantly recirculated. When the saturation condition of the LiBr-H<sub>2</sub>O mixture is reached in the GE, a fraction of the refrigerant (water in the form of superheated steam) it is separated and directed to the CO (Condenser) where it exchanges heat with cooling water that flows through the inner side of the CO tube. The GE-CO has two helical tubes of different diameters but the same number of turns. Its shell is made of 8 gauge 316L stainless steel. The GE is on the bottom and the CO is on the top; this configuration allows the vapor flow to rise from the bottom to the top of the duplex component. Table 1 shows the geometric characteristics of GE-CO



**FIGURE 1.** Hydraulic circuit between the heating water storage tank to the GE.



## 2.1. Instrumentation

Cole-Parmer® positive displacement pumps were used to circulate the working fluids, while Pedrollo 600® centrifugal pumps were used for heating and cooling services. The electrical resistances to emulate the residual heat source were 1000, 2000 and 3000 W. For the recording of temperatures, 27 sensors type PT-100 and RTD West® were used. For pressure measurement, two Cole-Parmer® pressure transducers will be used.

## 2.2. Operation strategy

Particularly, the flow manual adjustment and heating water temperature are the main control variables that determine the behavior of the generator (or desorber). The adjustment of the mass flows along the AHT was carried out manually by varying the stop valves and flowmeters that regulate and record the passage of the working fluids. Two water tanks were used to simulate the waste heat supplied to the GE and EV, which are heated by submersible electric heaters. While cooling water for the CO and the auxiliary condenser is carried out by a commercial chiller. Two pressure transducers were used to digitally monitor and record the pressure in the low and high pressure zones in the AHT. The concentration of the LiBr-H<sub>2</sub>O mixture was determined indirectly by the refractive index.

## 2.3. Characteristics of experimental results

**TABLE 1.** Hydraulic circuit between the heating water storage tank to GE.

The quantification of the experimental data was carried out in a steady state condition. This condition was considered when the variation of the temperature currents in the AHT didn't exceed  $\pm 0.3$  °C during a period of 20 minutes.

The error in the results of the experimental tests is a function of the sensitivity of the measurement instruments and measurement inaccuracies. To determine the certainty of the experimental results, a combined uncertainty analysis was performed, using the propagation of the Gaussian error [6]. Table 2 shows the average uncertainties of the operating conditions of the experimental results.

**TABLE 2.** Uncertainty of the calculated and measured values.

Variable	Uncertainty [%]
$\dot{m}_{GE,Hw}$ [kg/s]	$\pm 5.88$
$\dot{m}_{GE,Rfr}$ [kg/s]	
$\dot{m}_{CO,Rfr}^i$ [kg/s]	$\pm 8.75$
$\dot{m}_{CO,Rfr}^o$ [kg/s]	

Parameters	GE Inner	Outer	CO Inner	Outer
Height (m)	0.273	0.314	0.168	0.204
Wall thickness (m)	0.0021	0.0021	0.0008	0.0008
Coil outside diameter (m)	0.129	0.209	0.163	0.213
Tube inner diameter (m)	0.0085	0.0085	0.0111	0.0111
Tube outer diameter (m)	0.0127	0.0127	0.0127	0.0127
Tube length (m)	5.50	9.27	4.5	5.11
Number of turns	15.5	15.5	9.5	11.5
Pitch (m)	0.017	0.005	0.017	0.005
$\dot{m}_{CO,Cw}$ [kg/s]		$\pm 5.88$		
$\dot{m}_{Dw}$ [kg/s]		$\pm 7.27$		
$T_{GE,Hw}^i$ [°C]				
$T_{GE,Hw}^o$ [°C]				
$T_{GE}^i$ [°C]				
$T_{GE,Rfr}^i$ [°C]				
$T_{GE,Rfr}^o$ [°C]		$\pm 0.50$		
$T_{CO,Cw}^i$ [°C]				
$T_{CO,Cw}^o$ [°C]				
$T_{CO,Rfr}^i$ [°C]				
$T_{CO}^i$ [°C]				
$P_{GE-CO}$ [kPa]		$\pm 0.13$		
$X_{GE}^i, X_{GE}^o$ [%]		$\pm 0.50$		

## 3. MODELING DESCRIPTION

The models contain a set of parameters (heat transfer coefficients and friction factor coefficients). These parameters must be estimated from experimental data. These are indispensable for pressure drop calculations that will allow for pressure drop flow adjustment with the Pedrollo 600® centrifugal pump. To obtain the pressure drop in the pipes, it is necessary to determine the Reynolds number. The Reynolds number is a dimensionless number that is used to characterize the movement of a fluid and determine the type of flow present within the tube.

$$Re = \frac{\rho v D_{int}}{\mu}$$

Where:

$D_{int}$  = Internal Diameter, [m]

$\rho$  = Density, [kg/m<sup>3</sup>]

$\mu$  = Viscosity, [kg/ms]

$v$  = Velocity [m/s]





It is important to mention that the application of the friction factor correlations must be carried out with special care for the pressure properties. Table 3 shows the equations for calculating the friction factor according to the geometry of each accessory.

**TABLE 3.** Factor friction equations.

FRICTION FACTOR	GEOMETRY
$f = -2 \log_{10} \frac{k}{3.7} + \frac{2.51}{Re \sqrt{f}}$	Horizontal vertical tubes, valves and elbows.[7]
$f = \frac{0.3164}{Re^{0.25}} \left( 1 + 0.095 \sqrt{\frac{D_{int}}{D_{hlc}}} Re^{0.25} \right)$	Helical tube [8]

Where:

$D_{int}$  = Internal Diameter, [m]

$D_{hlc}$  = Helical diameter, [m]

$Re$  = Reynolds number, [-]

$k$  = Relative roughness, [-]

$f$  = Factor friction, [-]

Pressure drop calculations were performed with the equations shown in Table 4.

Where:

$\dot{m}$  = Mass flow, [kg/s]

$\mu$  = Viscosity, [kg/ms]

$f$  = Factor friction, [-]

$\rho$  = Density, [kg/m<sup>3</sup>]

$A$  = Area, [m<sup>2</sup>]

$L$  = Length, [m]

$k_f$  = Elbow constant, [-]

$k_v$  = Valve constant, [-]

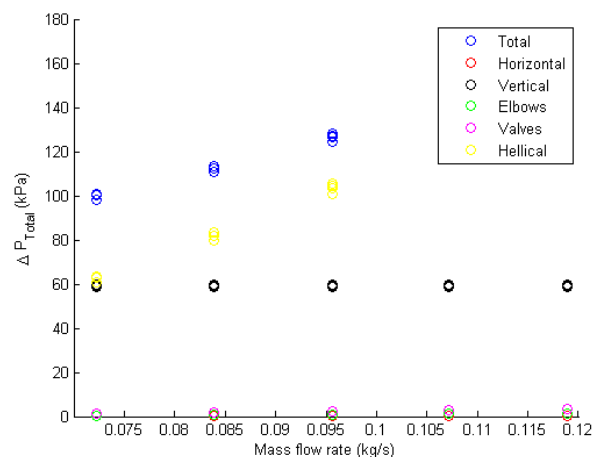
**TABLE 4.** Equations used for pressure drop

## 4. RESULTS

The pressure drop calculations were made for each component of the heating circuit between the storage tank and the GE, assuming a half-opening valve. Figure 2 shows

a higher pressure drop in vertical tube because to the force of gravity. While in helical tubes the pressure drop is lower due to the curvature of the tube that eliminates the need for weldable parts.

GEOMETRY	EQUATIONS
Horizontal Pipe [9]	$\Delta P = \frac{1}{2\rho} \left( \frac{\dot{m}}{A} \right)^2 f \frac{L}{D}$
Vertical Pipe [9]	$\Delta P = \rho * g * L$
Helical [9]	$\Delta P = \frac{1}{2\rho} \left( \frac{\dot{m}}{A} \right)^2 f \frac{L}{D}$
Elbow [10]	$\Delta P = \frac{k_f}{2\rho} \left( \frac{\dot{m}}{A} \right)^2$
Valves [10]	$\Delta P = \frac{k_v}{\rho} \left( \frac{\dot{m}}{A} \right)^2$



**FIGURE 2.** Pressure drops of the heating circuit as a function of the mass flow of water.

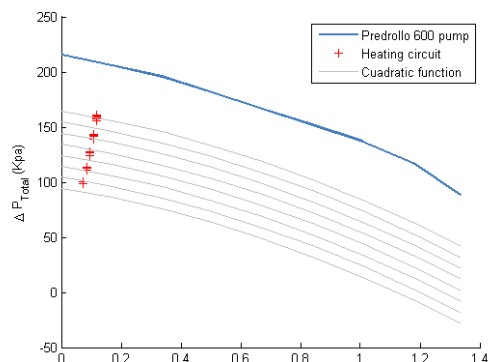
The pressure drop of the Pedrollo® 600 pump was evaluated. The pressure drop of the pump is related to the pressure drop





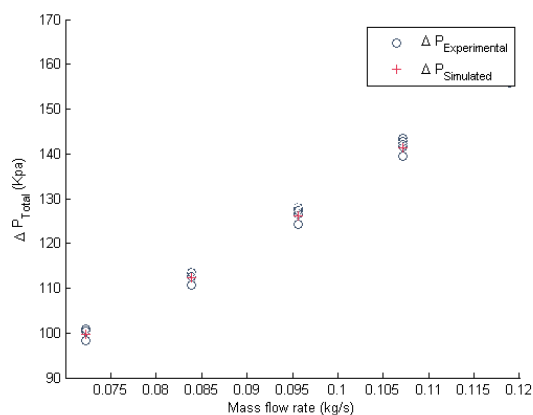


of the heating circuit to obtain a reconciliation between both values and thus achieve the optimal condition of heating water mass flow. The quadratic function of order two corresponds to the pressure drop of the cycle, as can be seen in Figure 3.



**Figure 3.** Pedrollo® pump pressure drop and heating circuit.

The results of the Matlab simulations under the different changes in mass flow and pressure drop are presented below in Figure 4. The pressure drop shows agreement of the experimental data with those simulated using the mathematical model. The simulated results and experimental data are used to adjust the model from the data reconciliation. By using an objective function and variable values, it will be possible to improve the accuracy of the measurements and thus obtain a more reliable model. The reconciliation problem is focused on flow variables and heat transfer coefficients of all the process heating water streams.



**Figure 4.** Fitting experimental vs. simulated tests.

## 5. CONCLUSIONS

The results of the pressure drop of each component of the hydraulic heating circuit open a window to the reconciliation of data between the centrifugal pump and the hydraulic heating circuit to find an optimal mass flow value.

The adjustment of experimental and simulated tests will allow reconciliation and error detection in order to obtain a reliable model to start the parameterization and optimization through an objective function.

For the objective function, an integration of the constant and calculated variables of the flow and temperature meters will be carried out. The model parameterization will be carried out once the data reconciliation has been carried out, in order to estimate variables from reliable data to which previously will have carried out the detection and elimination of the error.

## NOMENCLATURE

Cw, Cooling water  
Dw, Desalination water  
Hw, Heating water  
i, inlet  
m, mass flow rate [kg/s]  
o, outlet  
Rfr, Refrigerant  
T, Temperature [°C]  
X, Composition% by weight of lithium bromide

## REFERENCES

### Articles

- [1]. Delgado-Gonzaga, J., Huicochea, A., Torres-Merino, J., Canela-Sánchez, I., and Juárez-Romero, D. (2017). Performance analysis of a dual component evaporator-absorber of an absorption heat transformer. *Desalination and Water Treatment*, 73, 175-184.
- [2]. Cassou, T., Labat, P., & Polit, M. (1996). The development of a mathematical model of a chemical heat pump. The identification of thermal parameters. *Computers & chemical engineering*, 20(9), 1113-1122.
- [3]. Romagnoli, J. A., & Sánchez, M. C. (1999). Data processing and reconciliation for chemical process operations.
- [4]. Hess, T., Kroll, A., Modén, P. E., & Havre, K. (2001). ABB Dynamic Solutions. *ABB Review*, 4, 46-54





- 
- [5]. Hewitt G.F, G.L. Shires, F.R. Bott (1992) Process Heat Transfer, CRC.
  - [6]. ISO 1995. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, Inter-national Organization for Standardization. 1st edition; 1995.
  - [7]. White, C. M. (1929). Streamline flow through curved pipes. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a
  - [8]. Colebrook, C. F., & White, C. M. (1937). Experiments with fluid friction in roughened pipes. Proceedings of the Royal Society of
  - [9]. Bird, R. B. Fenómenos de Transporte, 2da Edición, Editorial Limusa Wiley, 2007.
  - [10]. Perry's chemical engineers' handbook. — 7th ed.





## Crecimiento óptimo de plantas en invernaderos usando control robusto multivariable

ANDREA FLORES-MEZA<sup>1</sup>, AMÉRICA MORALES-DÍAZ<sup>2</sup> Y  
HÉCTOR PUEBLA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Posgrado en Ingeniería de Procesos, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02200, México

<sup>2</sup>Robótica y Manufactura Avanzada, CINVESTAV Saltillo, Ramos Arizpe, Coahuila, 25900, México

<sup>3</sup>Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Azcapotzalco, Ciudad de México 02200, México

Autor de Correspondencia: Héctor Puebla (e-mail: hpuebla@azc.uam.mx).

**RESUMEN** La formulación e implementación de políticas óptimas de cosecha de plantas es de mucha relevancia en invernaderos para el aprovechamiento de los recursos naturales. Una vez establecidas las condiciones óptimas para el crecimiento de plantas en invernaderos se deben implementar esquemas de control. Los problemas de control resultante en invernaderos son multivariables y deben de considerar las incertidumbres que existe en los modelos matemáticos de cualquier proceso químico y biológico. En este trabajo se presenta el diseño de esquemas de control multivariables simples y robustos para garantizar las condiciones para el crecimiento óptimo de plantas en invernaderos. Se consideran tres variables a manipular, suministro de CO<sub>2</sub>, de energía por medio del sistema de calentamiento, y la velocidad de ventilación a través de las rendijas del invernadero. Los resultados muestran que el diseño de control permite el control del invernadero con un diseño simple y con buenas propiedades de robustez.

**PALABRAS CLAVE:** Procesos agrónomos, control multivariable, control robusto.

### 1. INTRODUCCIÓN

La agricultura y el cultivo de invernadero se han descrito como "protegidos", ya que proporcionan escudos mecánicos contra las condiciones climáticas exteriores, como temperaturas extremas, humedad relativa y ofrecen un mejor control de la concentración de CO<sub>2</sub> requerida [1].

En los sistemas de producción agrícola en invernaderos intervienen diversos procesos físicos químicos y biológicos que se llevan a cabo en forma simultánea. El crecimiento de cultivos en invernaderos depende a su vez de muchos factores ambientales (temperatura, humedad, concentración

de CO<sub>2</sub> en el aire, radiación activa), la cantidad de nutrientes y de agua, la dosificación de pesticidas, etc.

En este ambiente cerrado se pueden controlar las variables climáticas para permitir el crecimiento óptimo y desarrollo de los cultivos. Es decir, la creación de un entorno favorable dentro de los invernaderos requiere la regulación de todas las variables relevantes a lo largo del desarrollo de la planta [2]. Generalmente, el entorno del invernadero es un sistema dinámico complejo caracterizado por dos subsistemas principales: el microclima y el cultivo [3, 4]. Las variables que se pueden ajustar o manipular para fines de optimización y control son el calentamiento y ventilación, la intensidad de la luz, y la fijación de CO<sub>2</sub>. Tales variables afectan las condiciones de temperatura y humedad, la radiación interna, y la fotosíntesis. El caso de estudio propuesto por van Henten [4], que considera cuatro estados, la biomasa de la planta y el CO<sub>2</sub>, temperatura y humedad del clima, se considera un modelo de referencia para el estudio de sistemas planta-invernadero. El control en este sistema se ha estudiado por varios autores desde diferentes enfoques.

De Jesús-Rubio et al. [5] propusieron tres tipos de controles para acelerar el crecimiento de las plantas de cultivo en el sistema planta-invernadero. El primer control se basa en perturbaciones singulares para separar las dinámicas lentas (crecimiento de la planta) de las rápidas (clima) y diseñar esquemas de control no-lineales. El segundo es el control por retroalimentación de estados. Finalmente, el tercero es un control basado en técnicas de backstepping o retroceso tipo cascada. Paraforos y Griepentrog [6] introducen un esquema de control para desacoplar las interacciones multivariable a lazos simples una entrada-una salida. Meihui et al. [7], formulan esquemas de control desacoplados usando linealización retroalimentada y controles clásicos PID para cada lazo resultante. Xu et al.





[8, 9] usaron la separación de dinámicas lentas y rápidas para aplicar control óptimo de horizonte en retroceso, que es la base del control de modo predictivo con y sin uso de luz de led adicional para incrementar la producción de biomasa. Para el estado lento se resuelve un problema de optimización considerando aspectos económicos. Para los estados lentos se resuelve un problema de control óptimo alimentado el estado lento óptimo en el modelo de predicción. Finalmente, Jin et al. [10] presentan el diseño de un esquema de control óptimo basado en programación no-lineal y algoritmos genéticos considerando aspectos económicos.

Generalmente, los diseños del controlador en la aplicación de ingeniería de invernaderos adoptan controladores simples o que tienen amplia aceptación en la comunidad industrial, tales como, controladores PID y de modo predictivo [11, 12]. Sin embargo, ambos diseños de control tienen la limitación de basarse en modelos lineales que limitan su funcionamiento. Además, en tales diseños no se considera explícitamente la robustez del controlador. Las fluctuaciones de variables externas tales como el CO<sub>2</sub>, la temperatura y la radiación son aspectos que se deben de considerar en la cosecha de plantas en invernaderos [12]. Más aun, la incertidumbre en los modelos de esta clase de procesos es importante debido a variaciones en parámetros o aspectos metabólicos en las plantas cambiantes o no modelados. Así, el diseño de esquemas de control robustos y simples para fines de implementación práctica son necesarios.

En este trabajo se presenta el diseño e implementación numérica de control por compensación del error de modelado (MEC) a un modelo que considera los dos subsistemas principales: el microclima y el cultivo del clima de un invernadero. El control MEC muestra un sistema válido bajo la forma de un modelo lineal entrada-salida y se introducen incertidumbres debidas a la reducción del modelo original, perturbaciones y parámetros inciertos [13, 14]. Además, por tratarse de un sistema multivariable con varias entradas y varias salidas (MIMO), se aplican estrategias de control descentralizado basado en el arreglo de ganancias relativas (RGA) [15]. El enfoque de control posee buen desempeño y buenas propiedades de robustez para el desajuste del modelo, las perturbaciones no medidas, parámetros inciertos y error de medición.

El resto de este documento se organiza como sigue: En la Sección 2 se presenta el caso de estudio, el sistema planta-invernadero, y las bases del diseño de control. En la Sección 3 se aplica el diseño de control al caso de estudio. En la Sección 4 se presentan y discuten los resultados.

Finalmente, en la Sección 5 se resumen las contribuciones principales de este trabajo.

## 2. MÉTODOS

Se describe primero el modelo de referencia de van Henten [4] que se usará como caso de estudio. Posteriormente se presentan las ideas del diseño de control simple robusto MEC [13, 14].

### 2.1. Modelo de un sistema planta-invernadero

El caso de estudio considera el crecimiento de plantas de lechuga en un invernadero [4]. Es decir, integra elementos del clima de un invernadero y el crecimiento de la planta de lechuga. Las variables principales son la masa seca de la planta  $x_d(kg/m^2)$ , la masa del CO<sub>2</sub> en el invernadero  $z_c(kg/m^3)$ , la temperatura del invernadero  $z_T(^{\circ}C)$  y la humedad del aire del invernadero  $z_h(kg/m^3)$ . El ambiente en el invernadero se considera homogéneo.

$$\frac{dx_d}{dt} = C_{\alpha\beta} \cdot \varphi_{phot,c} - C_{resp,d} \cdot x_d \cdot 2^{(0.1 \cdot z_T - 2.5)} \quad (1)$$

$$\frac{dz_c}{dt} = -\frac{1}{C_{cap,c}} \cdot \varphi_{phot,c} + \frac{1}{C_{cap,c}} \cdot C_{resp,c} \cdot x_d \cdot 2^{(0.1 \cdot z_T - 2.5)} - \frac{1}{C_{cap,c}} \cdot \varphi_{vent,c} + \frac{1}{C_{cap,c}} \cdot u_c \quad (2)$$

$$\frac{dz_T}{dt} = \frac{1}{C_{cap,q}} \cdot Q_{rad,q} - \frac{1}{C_{cap,q}} \cdot Q_{vent,q} + \frac{1}{C_{cap,q}} u_q \quad (3)$$

$$\frac{dz_h}{dt} = \frac{1}{C_{cap,h}} \varphi_{transp,h} - \frac{1}{C_{cap,h}} \varphi_{vent,h} \quad (4)$$

Donde  $C_{\alpha\beta}$  es un factor de productividad,  $C_{resp,d}$  (1/s) es la velocidad de respiración,  $C_{resp,c}$  (1/s) es el coeficiente de respiración en términos de la cantidad de CO<sub>2</sub> producido,  $C_{cap,c}$  (m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>) es el volumen del invernadero,  $C_{cap,h}$  (m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>),  $C_{cap,q}$  (m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>) es la capacidad calorífica del aire en el invernadero,  $\varphi_{phot,c}$  (kg/m<sup>2</sup>s) es la velocidad de fotosíntesis del dosel neto,  $\varphi_{vent,c}$  (kg/m<sup>2</sup>s) es el intercambio de masa de CO<sub>2</sub> a través del sistema de ventilación,  $\varphi_{transp,h}$  (kg/m<sup>2</sup>s) es la transpiración del dosel,  $Q_{vent,q}$  (W/m<sup>2</sup>) es el intercambio de energía con el aire exterior por medio de la ventilación y la transmisión a través de la cubierta,  $Q_{rad,q}$  (W/m<sup>2</sup>) es la carga de calor por radiación solar,  $u_c$  (kg/m<sup>2</sup>s) es la velocidad de suministro de CO<sub>2</sub>,  $u_q$  (W/m<sup>2</sup>) es el suministro de energía por medio del sistema de calentamiento. Las funciones del modelo son,





## Velocidad de fotosíntesis, $\varphi_{phot,c}$ .

$$\varphi_{phot,c} = (1 - e^{-C_{pl,d} \cdot x_d}) \cdot \left( \frac{C_{rad,phot} v_{rad} (-C_{CO2,1} \cdot z_T^2 + C_{CO2,2} \cdot z_T - C_{CO2,3})(z_c - C_\Gamma)}{C_{rad,phot} v_{rad} + (-C_{CO2,1} \cdot z_T^2 + C_{CO2,2} \cdot z_T - C_{CO2,3})(z_c - C_\Gamma)} \right) \quad (5)$$

Donde  $C_{pl,d}$  ( $m^2/kg$ ) es la superficie efectiva del dosel,  $C_{rad,phot}$  ( $kg/J$ ) es la eficiencia del uso de la luz,  $v_{rad}$  ( $W/m^2$ ) es la radiación solar exterior,  $C_{CO2,1}$  ( $m/s$ ),  $C_{CO2,2}$  ( $m/s$ ),  $C_{CO2,3}$  ( $m/s$ ) son parámetros de una función que ajusta la influencia de la temperatura en la fotosíntesis del dosel neto y  $C_\Gamma$  ( $kg/m^3$ ) es un coeficiente de compensación de  $CO_2$ .

## Transferencia de masa de $CO_2$ por ventilación y fugas, $\varphi_{vent,c}$ .

$$\varphi_{vent,c} = (u_v + C_{leak})(z_c - v_c) \quad (6)$$

Donde  $u_v$  ( $m/s$ ) es la velocidad de ventilación a través de las rendijas,  $C_{leak}$  ( $m/s$ ) es la fuga a través de la cubierta,  $v_c$  ( $kg/m^3$ ) es la concentración de  $CO_2$  fuera del invernadero.

## Transpiración del follaje, $\varphi_{transp,h}$ .

$$\varphi_{transp,h} = (1 - e^{-C_{pl,d} \cdot x_d}) \cdot C_{v,pl,ai} \cdot \left( \frac{C_{v,1}}{C_R(z_T + C_{T,abs})} \cdot e^{\left(\frac{C_{v,2} \cdot z_T}{z_T + C_{v,3}}\right)} - z_h \right) \quad (7)$$

Donde  $C_{v,pl,ai}$  ( $m/s$ ) es el coeficiente de transferencia de masa,  $C_{v,1}$  ( $J/m^3$ ),  $C_{v,2}$  ( $^\circ C$ ) y  $C_{v,3}$  ( $^\circ C$ ) son parámetros de la función de la presión de vapor de agua de la saturación,  $C_R$  ( $J/K \cdot kmol$ ) es la constante de gas,  $C_{T,abs}$  parametriza la conversión de temperatura de  $^\circ C$  a  $K$ .

## Transferencia de masa de vapor de agua por ventilación, $\varphi_{vent,h}$ .

$$\varphi_{vent,h} = (u_v + C_{leak})(z_h - v_h) \quad (8)$$

Donde  $v_h$  ( $kg/m^3$ ) es la concentración de la humedad fuera del invernadero.

## Transferencia de energía por ventilación y transmisión, $Q_{vent,q}$ .

$$Q_{vent,q} = (C_{cap,q,v} u_v + C_{ai,ou})(z_T - v_T) \quad (9)$$

Donde  $C_{cap,q,v}$  ( $J/m^3 \cdot ^\circ C$ ) es la capacidad calorífica por unidad de volumen del aire en el invernadero,  $C_{ai,ou}$  ( $W/m^2 \cdot ^\circ C$ ) parametriza la transferencia de calor total a través de la cubierta y  $v_T$  ( $^\circ C$ ) es la temperatura exterior al invernadero.

## Carga de calor por radiación solar, $Q_{rad,q}$ .

$$Q_{rad,q} = C_{rad,q} v_{rad} \quad (10)$$

Donde  $C_{rad,q}$  es el coeficiente de carga de calor debido a la radiación solar.

La Tabla 1 reúne los parámetros utilizados en el modelo y que fueron descritos anteriormente.

**TABLA1. Parámetros del caso de estudio.**

Parámetro	Valor	Unidades
$C_{\alpha\beta}$	0.544	
$C_{ai,ou}$	6.1	$W/(m^2 \cdot ^\circ C)$
$C_{cap,c}$	4.1	$m$
$C_{cap,h}$	4.1	$m$
$C_{cap,q}$	30000	$J/(m^2 \cdot ^\circ C)$
$C_{cap,q,v}$	1290	$J/(m^3 \cdot ^\circ C)$
$C_{CO2,1}$	$5.11 \times 10^{-6}$	$m/(s \cdot ^\circ C^2)$
$C_{CO2,2}$	$2.30 \times 10^{-4}$	$m/(s \cdot ^\circ C)$
$C_{CO2,3}$	$6.29 \times 10^{-4}$	$m/s$
$C_{leak}$	$0.75 \times 10^{-4}$	$m/s$
$C_{pl,d}$	53	$m^2/kg$
$C_R$	8314	$J/(K \cdot kmol)$
$C_{rad,phot}$	$3.55 \times 10^{-9}$	$kg/J$
$C_{rad,q}$	0.2	
$C_{resp,d}$	$2.65 \times 10^{-7}$	$1/s$
$C_{resp,c}$	$4.87 \times 10^{-7}$	$1/s$
$C_{T,abs}$	273.15	$K$
$C_{v,pl,ai}$	$3.6 \times 10^{-3}$	$m/s$
$C_{v,1}$	9348	$J/m^3$
$C_{v,2}$	17.4	
$C_{v,3}$	239	$^\circ C$
$C_\Gamma$	$5.2 \times 10^{-5}$	$kg/m^3$

## 2.2. MEC basado en modelo lineal entrada-salida

Con la finalidad de diseñar un controlador con base a una relación simple entrada-salida, se parte de la función de transferencia de proceso, en donde, se considera una dinámica de primer orden dada como,

$$G(s) = \frac{Y(s)}{U(s)} = \frac{k_p}{\tau_0 s + 1} \quad (11)$$

Tomando la transformada de Laplace inversa, se obtiene el modelo lineal de primer orden en el tiempo dado por,

$$\frac{dy}{dt} = -\tau_0^{-1} y(t) + k_p \tau_0^{-1} u(t) \quad (12)$$

Donde  $k_p \neq 0$  y  $\tau_0 > 0$ , son las ganancias y la constante de tiempo del modelo lineal de primer orden. Para considerar las incertidumbres entre el modelo lineal y el proceso real,







se introducen incertidumbres debidas a la reducción del modelo original, perturbaciones y parámetros inciertos del modelo. El término para describir estas perturbaciones es  $\eta(t)$ , el cual se introduce en (12) **Error! Reference source not found..** Así,

$$\frac{dy}{dt} = -\tau_0^{-1}y(t) + k_p\tau_0^{-1}u(t) + \eta(t) \quad (13)$$

Para determinar las incertidumbres que se agrupan en  $\eta(t)$  se propone utilizar un observador de orden reducido de la siguiente forma,

$$\frac{d\bar{\eta}}{dt} = \tau_e^{-1}(\eta(t) - \bar{\eta}(t)) \quad (14)$$

Donde  $\tau_e$  es una constante de tiempo de estimación,  $\eta(t)$  es la incertidumbre real del modelo y  $\bar{\eta}(t)$  es la incertidumbre estimada. Despejando  $\eta(t)$  de (13) y sustituyendo en (14) se obtiene,

$$\frac{d\bar{\eta}}{dt} = \tau_e^{-1} \left( \frac{dy}{dt} + \tau_0^{-1}y(t) - k_p\tau_0^{-1}u(t) - \bar{\eta}(t) \right) \quad (15)$$

Para realizar la derivación en forma práctica se introduce una nueva variable  $w(t)$  definida como,

$$w_{MEC}(t) = \tau_e\bar{\eta}(t) - y(t) \quad (16)$$

y su derivada.

$$\frac{dw_{MEC}(t)}{dt} = \tau_e \frac{d\bar{\eta}(t)}{dt} - \frac{dy(t)}{dt} \quad (17)$$

Si se utilizan las ecuaciones (15)-(17) se obtiene un filtro de primer orden que sirve como un estimador del error de modelado o incertidumbre,

$$\begin{aligned} \frac{dw_{MEC}(t)}{dt} &= -\tau_e^{-1} \\ (w_{MEC}(t) + y(t)) &+ \tau_0^{-1}y(t) - k_p\tau_0^{-1}u(t) \end{aligned} \quad (18)$$

Las condiciones iniciales del nuevo estado  $w(t)$  son  $w(0) = -y(0)$ , debido a que inicialmente las incertidumbres estimadas son cero.

Con base a un controlador basado en modelo que asigna una dinámica de primer orden deseada a lazo cerrado se obtiene:

$$u(t) = -\frac{\tau_0}{k_p} \quad (19)$$

$$\left( -\tau_0^{-1}y(t) + \bar{\eta}(t) + \tau_e^{-1}e(t) - \frac{dy_{ref}(t)}{dt} \right)$$

Se utiliza la siguiente regla de sintonizado, de acuerdo a la referencia [9].

$$\tau_e < \tau_c < \tau_0 \quad (10)$$

El diseño de control consiste en esquemas de control descentralizados en los cuales se identifican relaciones simples una entrada-una salida (SISO) en los diferentes lazos de control que se pueden establecer. De esta forma, a partir de la matriz de las funciones de transferencia ( $G(s)$ ) se calcula el arreglo de ganancias relativas (RGA) dado por [15],

$$RGA = G \cdot [G^{-1}]^T \quad (11)$$

Donde  $G$  es la matriz de funciones de transferencia tomando la variable de Laplace en cero. Además, el punto inferior se refiere a la multiplicación elemento por elemento de las matrices resultantes. La RGA es una matriz de elementos de tamaño igual al número de entradas de control por el número de variables a controlar. Se debe notar que la suma de las columnas o renglones del RGA es 1. Con base a los valores del RGA resultante, se pueden identificar y seleccionar lazos de control que minimizan la interacción multivariable.

### 3. CONTROL ROBUSTO MIMO DE UN SISTEMA PLANTA-INVERNADERO

En esta sección se aplica el diseño de control robusto MEC al modelo de van Henten [4], considerando las condiciones óptimas reportadas por Paraforos y Griepentrog [6]. Se consideran problemas de regulación al notar la convergencia rápida a estados estacionarios de la dinámica rápida. En forma simultánea, la dinámica lenta y con pequeños cambios de la biomasa de la planta, converge gradualmente a la condición deseada manteniendo las variables rápidas en valores constantes.

#### 3.1. Problema de control

El problema de control de un sistema invernadero que relaciona el clima interno y el crecimiento del cultivo, se establece como la regulación de las condiciones óptimas del clima, la concentración de  $CO_2$  ( $y_1 = z_c$ ), la temperatura del invernadero ( $y_2 = z_T$ ) y la humedad del aire del invernadero ( $y_3 = z_h$ ) manipulando la velocidad de suministro de  $CO_2$  ( $u_1 = u_c$ ), el suministro de energía por medio del sistema de calentamiento ( $u_2 = u_q$ ) y la





velocidad de ventilación a través de las rendijas ( $u_3 = u_v$ ), con la energía por radiación solar interceptada ( $v_1 = v_{rad}$ ), temperatura del aire exterior ( $v_2 = v_T$ ), concentración de  $CO_2$  ( $v_3 = v_c$ ) y la humedad al exterior ( $v_4 = v_h$ ) como las perturbaciones. Este sistema posee varias entradas y varias salidas, por lo tanto, se considera un sistema MIMO.

## 3.2. MEC MIMO

Las Figuras 1 y 2 muestra la identificación empírica del modelo planta-invernadero. Al aplicar cambios escalón en las tres entradas de control  $u(t)$  se obtienen respuestas de las salidas de control  $y(t)$  de primer orden, por lo tanto, se selecciona un modelo de primer orden para cada relación. Se aplica el método de identificación empírica para obtener los parámetros de la función de transferencia  $k_p$  y  $\tau_0$ .

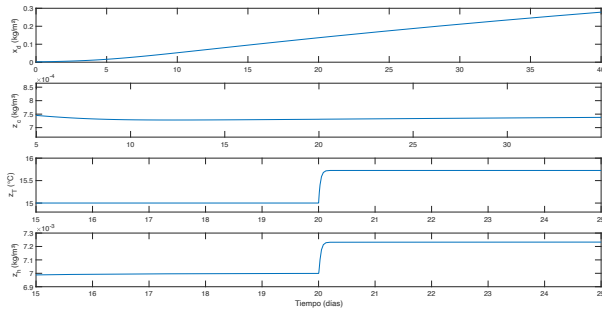


FIGURA 1. Identificación empírica con un cambio escalón en  $u_q$ .

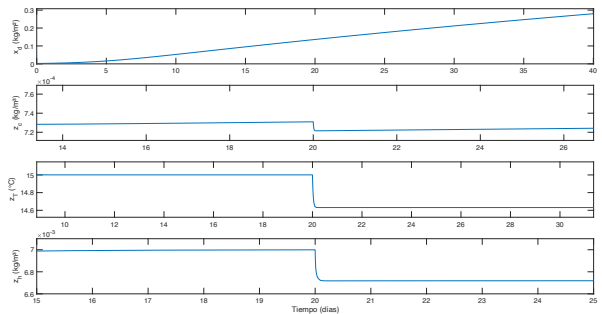


FIGURA 2. Identificación empírica con un cambio escalón en  $u_v$ .

Con base a las respuestas escalón, se identifican respuestas multivariables entre las entradas de control  $u_q$  y  $u_v$ , y los estados  $z_T$  y  $z_v$ , la matriz de funciones de transferencia está dada por,

$$G(s) = \frac{Y(s)}{U(s)} = \begin{bmatrix} \frac{9.0069 \times 10^{-2}}{0.03s + 1} & \frac{2.8748 \times 10^{-5}}{0.04s + 1} \\ \frac{-939.32}{0.03s + 1} & \frac{-0.71338}{0.02s + 1} \end{bmatrix} \quad (12)$$

$$RGA = \begin{bmatrix} 1.7249 & -0.72494 \\ -0.72493 & 1.7250 \end{bmatrix} \quad (13)$$

Se pueden identificar dos lazos de control descentralizados  $u_q \rightarrow z_T$  y  $u_v \rightarrow z_h$ , con las funciones de transferencia siguientes:

$$\frac{z_T(s)}{u_q(s)} = \frac{9.0069 \times 10^{-2}}{0.03s + 1} \quad (14)$$

$$\frac{z_h(s)}{u_v(s)} = \frac{-0.71338}{0.02s + 1} \quad (15)$$

Debido a que la respuesta de control  $u_c$  solo afecta al estado  $z_c$ , este lazo de control se puede manejar de forma independiente, con la función de transferencia dada por,

$$\frac{z_c(s)}{u_c(s)} = \frac{265}{0.008s + 1} \quad (16)$$

Con base a estas funciones de transferencia se pueden diseñar esquemas de control MEC basados en modelo lineal de primer orden para cada lazo. Se tiene entonces,

- Controlar la masa de  $CO_2$  en el invernadero ( $y_1 = z_c$ ) manipulando la velocidad de suministro de  $CO_2$  ( $u_1 = u_c$ ).
- Controlar la temperatura del aire del invernadero ( $y_2 = z_T$ ) manipulando el suministro de energía por medio del sistema de calentamiento ( $u_2 = u_q$ ).
- Controlar la humedad en el invernadero ( $y_3 = z_h$ ) manipulando la velocidad de ventilación de las rendijas ( $u_3 = u_v$ ).

Con las ideas presentadas en la Sección 2.2, el diseño de control MEC multivariable se describe como sigue.

Modelos de primer orden en el tiempo:

$$\frac{dz_c(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_{011}} z_c(t) + \frac{k_{p11}}{\tau_{011}} u_c(t) \quad (17)$$

$$\frac{dz_T(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_{022}} z_T(t) + \frac{k_{p22}}{\tau_{022}} u_q(t) \quad (18)$$

$$\frac{dz_h(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_{033}} z_h(t) + \frac{k_{p33}}{\tau_{033}} u_v(t) \quad (29)$$

Estimadores de incertidumbres:





$$\frac{dw_{MEC1}(t)}{dt} = -\bar{\eta}_1(t) + \frac{1}{\tau_{011}} z_c(t) - \frac{k_{p11}}{\tau_{011}} u_c(t) \quad (30)$$

$$\bar{\eta}_1(t) = \tau_{e1}^{-1}(w_{MEC1}(t) + z_c(t)) \quad (31)$$

$$\frac{dw_{MEC2}(t)}{dt} = -\bar{\eta}_2(t) + \frac{1}{\tau_{022}} z_T(t) - \frac{k_{p22}}{\tau_{022}} u_q(t) \quad (32)$$

$$\bar{\eta}_2(t) = \tau_{e2}^{-1}(w_{MEC2}(t) + z_T(t)) \quad (33)$$

$$\frac{dw_{MEC3}(t)}{dt} = -\bar{\eta}_3(t) + \frac{1}{\tau_{033}} z_h(t) - \frac{k_{p33}}{\tau_{033}} u_v(t) \quad (34)$$

$$\bar{\eta}_3(t) = \tau_{e3}^{-1}(w_{MEC3}(t) + z_h(t)) \quad (35)$$

Controladores:

$$u_c(t) = -\frac{\tau_{011}}{k_{p11}} \left( -\frac{1}{\tau_{011}} z_c(t) + \bar{\eta}_1(t) + \tau_{c1}^{-1} e_1(t) - \frac{dy_{1ref}(t)}{dt} \right) \quad (19)$$

$$e_1(t) = z_c(t) - z_{c,ref}(t) \quad (20)$$

$$u_q(t) = -\frac{\tau_{022}}{k_{p22}} \left( -\frac{1}{\tau_{022}} z_T(t) + \bar{\eta}_2(t) + \tau_{c2}^{-1} e_2(t) - \frac{dy_{2ref}(t)}{dt} \right) \quad (21)$$

$$e_2(t) = z_T(t) - z_{T,ref}(t) \quad (39)$$

$$u_v(t) = -\frac{\tau_{033}}{k_{p33}} \left( -\frac{1}{\tau_{033}} z_h(t) + \bar{\eta}_3(t) + \tau_{c3}^{-1} e_3(t) - \frac{dy_{3ref}(t)}{dt} \right) \quad (22)$$

$$e_3(t) = z_h(t) - z_{h,ref}(t) \quad (23)$$

Se puede notar que los controladores dependen solo de la variable a controlar, la referencia deseada y de los parámetros del controlador, los cuales se pueden elegir con

el sintonizado simple  $\tau_c = 0.5\tau_0$  y  $\tau_e = 0.3\tau_0$ . Las propiedades de estabilidad y robustez de esta clase de controladores se encuentran reportadas en la literatura [16] y se basa en la estabilidad de sistemas singularmente perturbados [17].

## 4. SIMULACIONES NUMÉRICAS

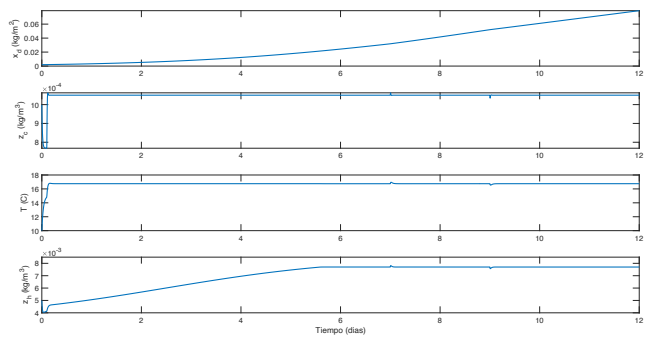
Para evaluar el desempeño de la propuesta de diseño que se desarrolló en la sección anterior se realiza una simulación con un punto de referencia con un tiempo de simulación total de 12 días utilizando Matlab2019b. Las condiciones iniciales utilizadas son  $x_d(0) = 0.002 \text{ kg/m}^3$ ,  $z_c(0) = 0.001 \text{ kg/m}^3$ ,  $z_T(0) = 10^\circ\text{C}$  y  $z_h(0) = 0.007 \text{ kg/m}^3$ .

Los puntos de referencia son [6]:  $z_{c,ref} = 1.05 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ ,  $z_{T,ref} = 16.5^\circ\text{C}$  y  $z_{h,ref} = 7.7 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ .

Las acciones que se aplican a la implementación del controlador son,

- En  $t = 0.1$  días se activa el controlador para alcanzar las referencias.
- En el intervalo  $7 \leq t \leq 9$  días se aplica un aumento del 20% simultáneo en la energía solar  $v_{rad}$ , en la temperatura del aire externo  $v_T$ , en la concentración de CO2 en el exterior  $v_c$  y en la humedad del aire exterior  $v_h$ .

Las Figura 3 y 4 muestra el desempeño del esquema de control propuesto. Se puede notar que los estados del clima del invernadero convergen a las referencias deseadas. Además, el efecto de las perturbaciones y cambios de referencias es mínimo.



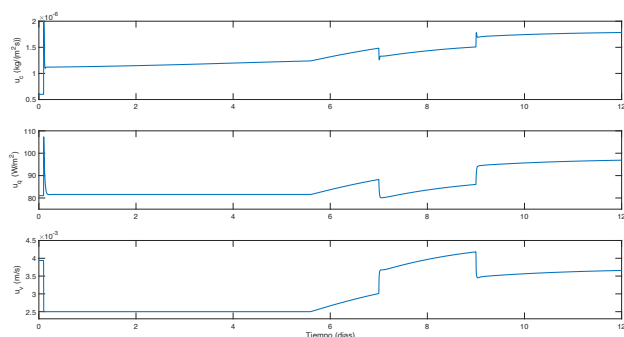
**FIGURA 3.** Desempeño del control robusto MEC MIMO en el sistema planta-invernadero: Estados del sistema.

Se puede notar que el ajuste de las entradas de control es rápido y con un esfuerzo moderado. El suministro de CO2





disminuye compensando el 20 % adicional que ingresa. Por otro lado, el flujo de calor suministrado también disminuye al incrementarse la radiación solar externa y la temperatura de los alrededores. Finalmente, se observa que la ventilación se debe de incrementar para compensar el aumento de la humedad externa y la temperatura y radiación solar.



**FIGURA 4.** Desempeño del control robusto MEC MIMO en el sistema planta-invernadero: Entradas de control.

## 5. CONCLUSIONES

El control de las condiciones ambientales en un invernadero es fundamental para alcanzar condiciones óptimas en el crecimiento de plantas. En este trabajo se aplicó control por compensación del error de modelado multivariable para controlar la concentración de CO<sub>2</sub>, temperatura y humedad del interior del invernadero logrando efectivamente las condiciones deseadas. La implementación de la estrategia de control se aborda de manera sencilla a un proceso complejo de dos subsistemas: el cultivo y el clima de un invernadero, en el cual la dinámica lenta converge a la condición deseada al controlar la dinámica rápida al estado estacionario deseado. A diferencia de otros esquemas de control reportados en la literatura, el diseño propuesto es simple y efectivo, lo cual puede facilitar su implementación práctica.

## REFERENCIAS

- [1]. Ghani, S., Bakochristou, F., El Bialy, E.M.A.A., Gamaledin, S.M.A., Rashwan, M.M., Abdelhalim A.M. and Ismail S.M., *Design challenges of agricultural greenhouses in hot and arid environments: a review*. Engineering in Agriculture, Environment and Food, 12(1): 48-70, (2019).
- [2]. Chen, L., Du, S., Xu, D., He, Y. and Liang, M., *Sliding mode control based on disturbance observer for greenhouse climate systems*. Mathematical Problems in Engineering, 2018, (2018).
- [3]. López-Cruz, I.L., Fitz-Rodríguez, E., Salazar-Moreno, R., Rojano-Aguilar, A. and Kacira, M., *Development and analysis of dynamical mathematical models of greenhouse climate: a review*. Eur. J. Hort. Sci, 83: 269-280, (2018).
- [4]. van Henten, E. J., *Sensitivity analysis of an optimal control problem in greenhouse climate management*. Biosystems Engineering, 85(3): 355-364, (2003).
- [5]. de Jesus Rubio, J., Gutierrez, G., Pacheco, J. and Perez, H., *Comparison of three proposed controls to accelerate the growth of the crop*. International Journal of Innovative Computing Information and Control, 7(7 B): 4097-4114, (2011).
- [6]. Paraforos, D.S. and Griepentrog, H.W., *Multivariable greenhouse climate control using dynamic decoupling controllers*. IFAC Proceedings Volumes, (2013), 46(18), 305-310.
- [7]. Meihui, L., Shangfeng, D., Lijun, C., and Yaofeng, H. E. *Greenhouse multi-variables control by using feedback linearization decoupling method*. IEEE Chinese Automation Congress, (2017), 604-608).
- [8]. Xu, D., Du, S., and van Willigenburg, G. *Adaptive two time-scale receding horizon optimal control for greenhouse lettuce cultivation*. Computers and Electronics in Agriculture, 146, 93-103 (2018).
- [9]. Xu, D., Du, S. and van Willigenburg, G., *Double closed-loop optimal control of greenhouse cultivation*. Control Engineering Practice, 85: 90-99, (2019).
- [10]. Jin, C., Mao, H., Chen, Y., Shi, Q., Wang, Q., Ma, G. and Liu, Y., *Engineering-oriented dynamic optimal control of a greenhouse environment using an improved genetic algorithm with engineering constraint rules*. Computers and Electronics in Agriculture, 177: 105698, (2020).
- [11]. Hu, H., Xu, L., Wei, R. and Zhu, B., *Multi-objective control optimization for greenhouse environment using evolutionary algorithms*. Sensors, 11(6): 5792-5807, (2011).
- [12]. Rodríguez, F., Berenguel, M., Guzmán, J. L., and Ramírez-Arias, A. *Modeling and Control of Greenhouse Crop Growth*. Switzerland: Springer International Publishing (2015).
- [13]. Puebla, H., Suarez, R.H., Hernandez-Martinez, E., and Gonzalez-Brambila, M.M., *Robust Control Approaches for Synchronization of Biochemical*





- Oscillators*. Robust Control, Theory and Applications, 655-678, (2011).
- [14]. Puebla, H., Alvarez-Ramirez, J. and Cervantes I, *A simple tracking control for chua's circuit*. IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Fundamental Theory and Applications, 50(2): 280-284, (2003).
- [15]. Khaki-Sedigh, A., and Moaveni, B. *Control Configuration Selection for Multivariable Plants*. Springer, Vol. 391 (2009).
- [16]. Alvarez-Ramírez, J. *Adaptive control of feedback linearizable systems: a modelling error compensation approach*. International Journal of Robust and Nonlinear Control, 9(6), 361-377 (1999).
- [17]. Khalil, H.K. *Nonlinear Systems*, Macmillan, New York (1992).







## Monitoreo de un foto-fermentador para la producción de hidrogeno: observabilidad y diseño de observador

HILARIO FLORES<sup>1</sup>, RICARDO AGUILAR<sup>2</sup> Y HÉCTOR PUEBLA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Energía, CDMX, 02120, México

<sup>2</sup>Departamento de biotecnología y bioingeniería, CINVESTAV, Zacatenco, CDMX, México

Autor de Correspondencia: Hilario Flores Mejia (e-mail: al200307048@hotmail.com).

**RESUMEN** El monitoreo de variables clave es esencial para el diagnóstico, optimización y control de bioprocesos. Sin embargo, el monitoreo en línea e instantáneo se reduce a pocas variables en esta clase de procesos por altos costos, altos tiempos de muestreo y medición, y ausencia de dispositivos para algunas especies. En este trabajo se estudia el problema de estimación de estados en una clase de bioprocesos. Se presenta primero el análisis de observabilidad para la selección de la medición apropiada para el diseño del observador. Posteriormente se diseña e implementa un observador de Luenberger extendido. Un modelo de referencia de tres estados de un foto-fermentador para producción de biohidrogeno se considera como caso de estudio. Los resultados permiten estimar las variables del sistema con la medición de hidrogeno e identificar la degradación de la observabilidad a bajas producciones de hidrogeno.

**PALABRAS CLAVE:** Biohidrogeno, observabilidad, Luenberger.

### 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años ha resurgido un interés en procesos biotecnológicos debido a dos aspectos principales: (i) la generación de combustibles alternos a partir de materia orgánica y microorganismos, y (ii) el tratamiento de contaminantes en forma más amigable con el ambiente respecto a otras tecnologías [1]. Para fines de diagnóstico, control y optimización del proceso se requiere un conocimiento completo del proceso biotecnológico, pero la mayoría de las variables clave de un bioproceso, tales como las concentraciones de los componentes de entrada, del consorcio microbiano, y de metabolitos intermedios, son difíciles o no se pueden hacer en línea [2]. Entonces, es

común que muchos bioprocesos operen en forma limitada o sub-óptima. En efecto, la cuantificación de variables clave de operación en bioprocesos es necesaria para garantizar el desempeño adecuado de la mayoría de los bioprocesos a través de un diagnóstico apropiado, su optimización y control.

Una de las alternativas para auxiliar en el problema de monitoreo de estados en bioprocesos es el desarrollo de sensores de software u observadores de estado. Un observador de estados es un sistema dinámico que reconstruye estados no medidos de un sistema con base a un modelo dinámico del sistema y de las mediciones disponibles [2,3]. El diseño de observadores en bioprocesos es un área bien establecida con diferentes diseños que varían en complejidad y propiedades [2-5]. Algunos de los observadores de mayor aceptación son el filtro de Kalman y el observador extendido de Luenberger.

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 [2, 5, 6]. El estudio de la propiedad y observabilidad se ha hecho principalmente con herramientas convencionales tales como el rango de Kalman de la matriz de observabilidad de una aproximación lineal. Otros autores han usado el rango de la matriz de observabilidad a partir de las derivadas de Lie [7]. En años recientes, se han propuesto nuevos métodos para estudiar la observabilidad tales como los diagramas de inferencia, gramiano empírico, y mapeos de observabilidad [7-12]. Tales enfoques tienen la ventaja que se basan en el modelo no-lineal capturando más información que los métodos convencionales. Hasta el mejor conocimiento de los autores, tales enfoques no se han aplicado en bioprocesos para producción de biocombustibles.





El análisis de observabilidad se puede estudiar en diferentes regiones o escenarios de operación para garantizar el buen funcionamiento de los observadores de estado a implementar utilizando el índice de observabilidad [10, 13]. Los estudios del índice de observabilidad en bioprocesos son escasos. Recientemente, Flores-Mejia et al. [14] utilizaron un índice de observabilidad para estudiar el efecto de las mediciones de metano y ácidos grasos volátiles en un digestor anaerobio para tratamiento de lactosueros.

En este trabajo se presenta el estudio sistemático del problema de estimación de estados en un modelo de referencia de producción de biohidrógeno [15-16]. Para tal fin, primero se aborda la propiedad de observabilidad utilizando el enfoque de mapeo de observabilidad [11]. Posteriormente se calcula el índice de observabilidad con base a los eigenvalores de la matriz de observabilidad [13]. Finalmente se aplica un observador de Luenberger extendido [2].

Este trabajo está organizado como sigue: En la Sección 2 se describe el caso de estudio, el fotofermentador de biohidrógeno. Se presenta además el mapeo de observabilidad, el índice de observabilidad y el diseño del observador de Luenberger. En la Sección 3 se presentan y discuten los resultados de la aplicación de los métodos descritos al caso de estudio. Finalmente, se resumen las conclusiones principales en la Sección 4.

## 2. MARCO TEÓRICO

En esta sección primero se presenta el caso de estudio y su modelo. Posteriormente se describe el método del mapeo de observabilidad. A continuación se presenta el cálculo del índice de observabilidad. Las bases del diseño de observadores de Luenberger extendidos cierran esta sección.

### 2.1. Foto-fermentación de hidrogeno

El proceso de fermentación es un proceso bioquímico por el cual se degrada materia orgánica compleja, generalmente en materia más simple en condiciones anaerobias, debido a esto la producción de hidrógeno a partir de este método es viable ya que es sostenible y barata en procesos fermentativos, durante la combustión del hidrógeno se produce en su mayoría agua y presenta un alto rendimiento energético [15, 17]. El proceso de fotofermentación se lleva a cabo mediante bacterias fotosintéticas, usando luz y compuestos reducidos, generalmente compuestos orgánicos que se encuentran en materia de desecho, además de que para el proceso se requiere

condiciones pobres de nitrógeno para así llevar a cabo la producción de hidrógeno [17].

Se considera la foto-fermentación de hidrogeno en CSTR isotérmico rodeado de lamparas que proporcionan la intensidad de luz necesaria para las bacterias fotosensibles [16, 18]. La producción de hidrogeno se modela por una expresión tipo Luedeking-Piret, el cual considera que el producto del metabolismo se debe al crecimiento celular, y a la cantidad presente de microorganismos. La cinética de crecimiento de microorganismos es del tipo Monod.

El balance de materia para el sustrato, la biomasa y el hidrogeno conducen a las Ecs. (1)-(3),

$$\frac{dS}{dt} = D(S_{in} - S) - \frac{1}{Y_{x/s}} \frac{\mu_{max} S}{K_s + S} X \quad (1)$$

$$\frac{dX}{dt} = -DX + \frac{\mu_{max} S}{K_s + S} X \quad (2)$$

$$\frac{dH_2}{dt} = -DH_2 + \frac{1}{Y_{x/H_2}} \phi(I) \frac{\mu_{max} S}{K_s + S} X + \delta X \quad (3)$$

donde  $S$  (g/L) representa la concentración del sustrato,  $X$  (g/L) la concentración de los microorganismos,  $H_2$  (mL) la cantidad de hidrogeno que se produce. Los parámetros del modelo son  $S_{in}$  (g/L) sustrato de entrada,  $D$  (1/h) es la velocidad de dilución,  $Y_{x/s}$  (gx/gs) el coeficiente de productividad sustrato a biomasa,  $\mu_{max}$  (1/h) constante de crecimiento máximo,  $K_s$  (g/L) constante de saturación,  $Y_{x/H_2}$  (gX/ mL\*L) es el coeficiente productividad de hidrógeno por el consumo de biomasa,  $\phi(I)$  es la intensidad luminosa y  $\delta$  (mL\*L/gX\*h) es la constante de producción de  $H_2$  asociada a la concentración de biomasa  $X$ .

### 2.2. Mapeo de observabilidad

El concepto de observabilidad es útil al resolver el problema de reconstruir variables de estado no medibles a partir de variables que sí lo son en un tiempo mínimo posible. Formalmente se dice que un sistema es observable en el tiempo  $t_0$  sí, con el sistema en el estado  $x(t_0)$ , es posible determinar este estado a partir de la observación de la salida durante un intervalo de tiempo finito [2, 6].

El mapeo de observabilidad para sistemas no lineales propuesto por Lecca y Ree [11] proporciona una condición global de observabilidad, teniendo en cuenta todos los estados del sistema. Las bases de la metodología se describen a continuación.





Considere un sistema no lineal de tiempo continuo libre de entradas ( $\Sigma$ ),

$$\Sigma: \dot{x}(t) = f(t, x), \quad f: [t_0, T] \times E \subset \mathbb{R}^1 \times \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n \quad (4)$$

Con salida experimental observada,

$$y(t) = h(t, x), \quad h: [t_0, T] \times E \subset \mathbb{R}^1 \times \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n \quad (5)$$

En este sistema, todo el vector de estados  $x(t)$  no es viable para medir directamente, y el estado inicial  $x(t_0)=x_0$  es desconocido y pertenece al conjunto  $E_0 \subseteq E$ .

El problema de observabilidad consiste en determinar si existe relación que enlace las variables de estado  $x(t)$  las salidas  $y(t)$  y sus derivadas del tiempo  $\dot{y}(t)$  y por lo tanto definidas ellas únicamente en términos de cantidades medibles sin la necesidad de conocer las condiciones iniciales [19]. Si no existe relación, los estados iniciales del sistema no pueden ser deducidos observando el comportamiento de la salida. Esto implica que aquí hay infinitamente muchos conjuntos de parámetros que producen exactamente la misma salida para diferentes valores de  $x_0$  y así los parámetros del modelo no pueden ser estimados de alguna medición experimental.

Suponiendo que la derivada de orden  $n$ -th de las funciones  $f(t, x)$  y  $h(t, x)$  existen para cada  $x \in E$  y cada  $t \in [t_0, T]$ , y que  $y(t)$  es una función suave,  $y(t)$  puede aproximarse por una serie de Taylor truncada como sigue,

$$y(t) = y(t_0) + \dot{y}(t_0)(t - t_0) + \frac{\ddot{y}(t_0)}{2!}(t - t_0)^2 + \dots + \frac{y^{(n-1)}(t_0)}{(n-1)!}(t - t_0)^{n-1} + \frac{y^{(n)}(t^*)}{n!}(t - t_0)^n \quad (6)$$

donde  $t^* \in (t_0, T)$ , y

$$y(t_0) = h(x(t_0), t_0) = h_0(x(t_0), t_0) \quad (7)$$

$$\dot{y}(t_0) = \frac{\partial h_0}{\partial t}(x(t_0), t_0) + \left( \frac{\partial h_0}{\partial x(t_0)}(x(t_0), t_0) \right) f(x(t_0), t_0) = h_1(x(t_0), t_0) \quad (8)$$

$$y^{(n-1)}(t_0) = \frac{\partial^{n-2} h}{\partial t^2}(x(t_0), t_0) + \left( \frac{\partial^{n-2} h}{\partial x(t_0)^2}(x(t_0), t_0) \right) f(x(t_0), t_0) = h_{n-1}(x(t_0), t_0) \quad (9)$$

Estas ecuaciones pueden ser escritas como un mapa no lineal [20],

$$Z = Q(x(t_0)) \quad (10)$$

Donde,

$$z = \begin{bmatrix} y(t_0) \\ \dot{y}(t_0) \\ \vdots \\ y^{(n-1)}(t_0) \end{bmatrix} \quad (11)$$

$Q$ , es llamado el mapeo de observabilidad de  $\Sigma$ , esto es:

$$Q(x(t_0)) = \begin{bmatrix} h_0(x(t_0), t_0) \\ h_1(x(t_0), t_0) \\ \vdots \\ h_{n-1}(x(t_0), t_0) \end{bmatrix} \quad (12)$$

El sistema  $\Sigma$  es observable si  $Q$  es un mapeo uno a uno el cual está restringido a su imagen. Si el codominio de  $Q$  es restringido a su imagen,  $Q$  llega a ser subjetivo y por lo tanto invertible. Por definición, un sistema descrito por la ecuación (4) es completamente observable dentro del conjunto  $E_0$  de estados iniciales en el intervalo de tiempo  $[t_0, T]$  si aquí existe una correspondencia uno a uno entre el conjunto  $E_0$  y el conjunto de salidas observadas  $y(t)$  para  $t \in [t_0, T]$ . Si  $Q$  es un mapeo uno a uno de  $E_0$  a  $Q(E_0)$ , donde  $(E_0) = \text{Im}(Q)$ ,  $Q$  es también subjetiva, así que  $x(t_0)$  puede ser únicamente determinado de  $y(t)$ . Finalmente, dado  $x(t_0)$ ,  $x(t)$  puede ser determinado por recursión en algún tiempo  $t$ .

El siguiente teorema [11, 19] define una condición para que  $Q$  sea un mapeo uno a uno:

Dando  $Q: E^n \rightarrow E^n$  diferenciable de clase  $C^n$  con matriz Jacobiana  $J(x)$ , si existe una constante  $\varepsilon > 0$  tal que el valor absoluto de los menores principales  $M_1, M_2, \dots, M_n$  de  $J(x)$  satisfacen la condición,

$$|M_1| \geq \varepsilon, \quad \frac{|M_2|}{|M_1|} \geq \varepsilon, \dots, \frac{|M_n|}{|M_{n-1}|} \geq \varepsilon$$

para todo  $x \in E^n$ , entonces  $Q$  es un mapeo uno a uno de  $E^n$  a  $E^n$ .

El teorema anterior de Kou et al. [19] es una generalización del teorema de Fujisawa y Kuh [20] en la existencia y solución única de redes no lineales, y puede ser demostrado por inducción de  $n$ . Note que la condición del teorema anterior es solo una condición suficiente para que  $Q$  sea un mapeo uno a uno. También notar que la existencia de un mapeo uno a uno  $Q: E^n \rightarrow E^n$  es solo una condición suficiente para observabilidad. Agregando el hecho que  $Q$  sea inyectiva no





implica que sea invertible. Es igualmente importante notar que la condición no es siempre aplicable [11].

## 2.3. Índice de observabilidad

Dado que el análisis de la matriz de observabilidad es cerrado a que sea singular, para ciertos casos, se podrían considerar sistemas con poca o nula observabilidad si esta matriz es singular. Para este propósito en la literatura se han abordado diferentes enfoques auxiliados con los valores singulares de descomposición de la matriz de observabilidad, así se define una medición cuantitativa de no-observabilidad.

Se considera la cuantificación del grado de observabilidad usando el enfoque reportado en [13]. En este enfoque se considera que la carencia de co-linealidad de las filas de la matriz de observabilidad  $O(k)$ , es una indicación del grado de observabilidad. Esto implica que el grado de observabilidad puede ser cuantificado investigando la relación espacial a través de todas las filas de la matriz de observabilidad. Dado que en los ángulos entre los vectores fila de  $O(k)$  es importante analizar la dependencia lineal, estos vectores son normalizados dentro de unidades de longitud. Teniendo la matriz de observabilidad normalizada en el tiempo  $k$ , se denota como  $\mathcal{N}$  y las filas de la matriz de observabilidad  $O(k)$  se denotan como  $O^j(k)$  donde  $j = 1, 2, \dots, mN$  son las filas. El elemento normalizado en la  $j$ th fila y la  $i$ th columna en la matriz  $\mathcal{N}$  es dado por:

$$\mathcal{N}_i^j = \frac{o_i^j}{\sqrt{(\sum_{i=1}^N |o_i^j|^2)}} \quad (13)$$

Donde  $i=1, 2, \dots, N$  denota los elementos dentro de cada fila. Esto muestra, que pequeños eigenvalores de  $\mathcal{N}^T \mathcal{N}$  indican el grado (o carencia o debilidad) de observabilidad de un sistema y los correspondientes eigenvectores se refieren a la dirección de debilidad de observabilidad [13]. Esto es,

$$\deg \mathcal{N} = \lambda_{\min} \quad (14)$$

Donde  $\deg \mathcal{N}$  es el grado de observabilidad y  $\lambda_{\min}$  es el mínimo entre todos los eigenvalores  $\lambda_i$  ( $i=1, 2, \dots, N$ ). Si se denota el eigenvector correspondiente a  $\lambda_{\min}$  como  $V_{\min}$ , entonces  $V_{\min}$  es la dirección de la debilidad de observabilidad. La observabilidad de un sistema es alta cuando todos los eigenvalores son iguales o cercanos a los demás. De otra manera, el sistema es no-observable cuando uno o más de los eigenvalores es igual a cero. La medición relativa de observabilidad del sistema es dada por la razón de eigenvalores:

$$\mathcal{R} = \frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}} \quad (15)$$

Donde  $\lambda_{\max}$  es el máximo eigenvalor de  $\mathcal{N}^T \mathcal{N}$  [13]. El sistema teniendo el valor de eigenvalores cercano o cerrado en uno es considerado a ser altamente observable. Debido a que el sistema bajo estudio es de tiempo variante este análisis de grado de observabilidad necesita ser diseñado en cada instante sobre la trayectoria de tiempo, la cual puede cubrir diferentes regiones de no-linealidad. El análisis de grado de observabilidad ayuda a determinar el número mínimo de mediciones requeridas para tener un sistema observable, el lugar a los sensores, e identificar regiones operativas con poca observabilidad que afecten el diagnóstico o el control del proceso.

## 2.4. Observadores de estado

Para un sistema que es observable es posible reconstruir o estimar los estados a través de un observador o estimador de estados. Un observador es un sistema dinámico, que tiene como elementos de entrada la salida del sistema  $y(t)$  y la entrada de control  $u(t)$  y genera como salida un estimado de los estados no medibles, denotados como  $\hat{x}(t)$  [2, 3]. El observador estima asintóticamente al estado no medible  $x(t)$ , es decir,  $x(t) - \hat{x}(t) \rightarrow 0$  conforme  $t \rightarrow \infty$ .

El observador de Luenberger es uno de los diseños más simples e intuitivos para la estimación de estados no medibles en sistemas lineales. La versión extendida considera que el modelo del sistema a estimar es no-lineal [2, 3]. A pesar de su simplicidad, si se selecciona en forma apropiada la variable medible y los parámetros del observador, el diseño del observador permite la estimación de los estados no medibles.

### Observador de Luenberger Extendido

Considere el sistema no-lineal descrito por las Ecs. (4) y (5), el siguiente sistema dinámico proporciona la estructura general de un observador no lineal [2, 3],

$$\frac{d\hat{x}(t)}{dt} = f(\hat{x}(t), u(t)) + \varphi(e_e(t)) \quad (16)$$

donde  $\hat{x}(t)$  es un estimado del estado  $x(t)$  del sistema y  $\varphi(e_e(t))$  es un término correctivo tipo gradiente que es función del error de estimación ( $e_e(t) = y(t) - \hat{y}(t)$ ). El problema de diseño del observador es la definición del término correctivo tal que,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} (x(t) - \hat{x}(t)) = 0$$





asintóticamente ( $t \rightarrow \infty$ ) o en tiempo finito ( $t \rightarrow t_f$ ). En el diseño de Luenberger extendido se tiene,

$$\varphi(e_e(t)) = L(y(t) - \hat{y}(t))$$

$L$  es un parámetro de diseño del observador que se puede calcular para garantizar la velocidad de convergencia deseada y su estabilidad [19,23].

### 3. RESULTADOS NUMERICOS

En esta sección se aplican los metodos descritos en la sección 2 al modelo del fotofermentador. Las simulaciones numéricas se llevaron a cabo en Matlab R2020.

#### 3.1. Simulación del fotofermentador

Para las simulaciones numéricas base se usaron los parámetros reportados en Pérez et al. [18]:  $\mu_{max}=0.4h^{-1}$ ,  $k_s=10$  g/L,  $Y_{x/s}=0.7$  g/g,  $Y_{x/H_2}=1$  g/gH<sub>2</sub> y  $\gamma=\phi(I)/Y_{x/H_2}=5$  D=0.035 y  $S_{in}=10$ .

La Figura 1 presenta los perfiles dinámicos de los tres estados. Se puede notar que al final de la simulación el sistema tiende al estado estacionario con una producción de H<sub>2</sub> cercana a 3000 mL., y un consumo del sustrato cercano al 90 %.

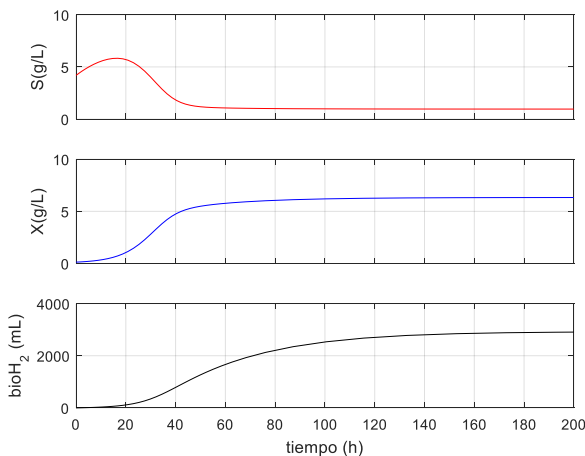


FIGURA 1. Simulación dinámica de los estados.

#### 3.2. Mapeo de observabilidad

Con la propuesta del mapeo de observabilidad se considera el sistema de ecuaciones diferenciales del proceso como:

$$\sum: \begin{cases} \dot{S} = D(S_{in} - S) - \frac{1}{Y_{x/s}} \mu X \\ \dot{X} = -DX + \mu X \\ \dot{H}_2 = -DH_2 + \frac{1}{Y_{x/H_2}} \phi(I) \mu X + \delta X \end{cases}$$

Donde

$$\mu = \mu(S) = \frac{\mu_m S}{K_s + S} \quad \gamma = \frac{1}{Y_{x/H_2}} \phi(I)$$

Para este caso se supone que esta disponible la medición en línea del biohidrogeno, esto es,  $y=H_2$ . Se debe notar que diversos autores han considerado que la medición disponible es la biomasa, lo cual no es realista hacerla en forma instantanea en esta clase de sistemas debido a las limitaciones del uso de metodos turbometricos por la naturaleza del medio. Por otro lado, la generación del H<sub>2</sub> se puede cuantificar en forma sencilla con metodos volumetricos.

El vector de estados del sistema es

$$x = \begin{bmatrix} S \\ X \\ H_2 \end{bmatrix}$$

El mapeo de observabilidad es:

$$Q = \begin{bmatrix} H_2 \\ \dot{H}_2 \\ \ddot{H}_2 \end{bmatrix}$$

La primera derivada de H<sub>2</sub> es:

$$\dot{H}_2 = -DH_2 + \gamma \mu X + \delta X$$

La segunda derivada de H<sub>2</sub> es:

$$\ddot{H}_2 = -D\dot{H}_2 + \gamma(\dot{\mu})\dot{X} + \delta\dot{X}$$

$$\dot{\mu} = \dot{\mu}(S) = \frac{\mu_m}{K_s + S} - \frac{\mu_m S}{(K_s + S)^2}$$

El jacobiano de Q es [H<sub>2</sub> S X]:

$$JQ = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -D & \gamma X \frac{\partial \mu}{\partial S} & \gamma \mu + \delta \\ D^2 & \frac{\partial \dot{H}_2}{\partial S} & \frac{\partial \dot{H}_2}{\partial X} \end{bmatrix}$$

Los menores principales son:

$$|M_1| = 1$$





$$|M_2| = \gamma X \frac{\partial \mu}{\partial S}$$

$$|M_3| = \left| \left( \gamma X \frac{\partial \mu}{\partial S} \right) \left( \frac{\partial \ddot{H}_2}{\partial X} \right) - \left( \frac{\partial \ddot{H}_2}{\partial S} \right) (\gamma \mu + \delta) \right|$$

De donde se obtienen las condiciones de observabilidad,

$$|M_1| = 1 \geq 1$$

$$\frac{|M_2|}{|M_1|} = \left| \gamma X \frac{\partial \mu}{\partial S} \right| \geq 1 \quad (23)$$

$$\frac{|M_3|}{|M_2|} = \frac{\left| \left( \gamma X \frac{\partial \mu}{\partial S} \right) \left( \frac{\partial \ddot{H}_2}{\partial X} \right) - \left( \frac{\partial \ddot{H}_2}{\partial S} \right) (\gamma \mu + \delta) \right|}{\left| \gamma X \frac{\partial \mu}{\partial S} \right|} \geq 1$$

Simulando el modelo se generan las trayectorias dinámicas de la Figura 2 para verificar la última desigualdad de la condición dada por la Ec. (23).

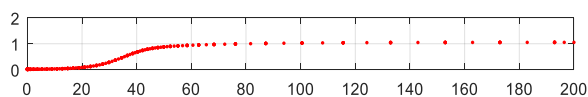


FIGURA 2. Dinámica asociada al mapeo de observabilidad.

Se puede observar que la condición de la última ecuación se cumple a partir de la estabilización del crecimiento de la biomasa y la producción continua del  $H_2$ . Es decir, previo a que se genere una producción continua significativa, el uso de la medición de  $H_2$  podría no ser adecuada para la estimación de los estados no medibles. Sin embargo, debido a que se considera un proceso continuo, dicha propiedad se examina cuando ya se ha logrado un estado estacionario, lo cual valida el uso de la medición de  $H_2$  para estimar la biomasa y el sustrato en el foto-fermentador.

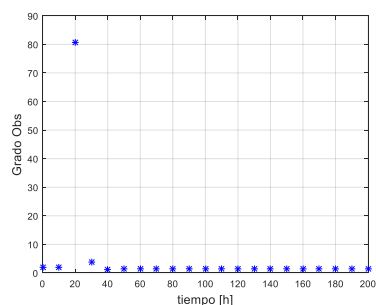


FIGURA 3. Índice de observabilidad dinámico

### 3.3. Índice de observabilidad

Para este caso de estudio se hace el análisis del índice de manera dinámica desde  $t_0$  a  $t_f$  por los métodos propuestos en el marco teórico y los resultados anteriores de observabilidad

global. Se puede notar que el índice de observabilidad es mayor o cercano a 1 en la mayor parte del rango de análisis.

### 3.4. Observador de Luenberger extendido

La implementación del observador Luenberger extendido se muestra en la Figura 4. El sintonizado de los valores del observador se hizo por el método de asignación de polos.

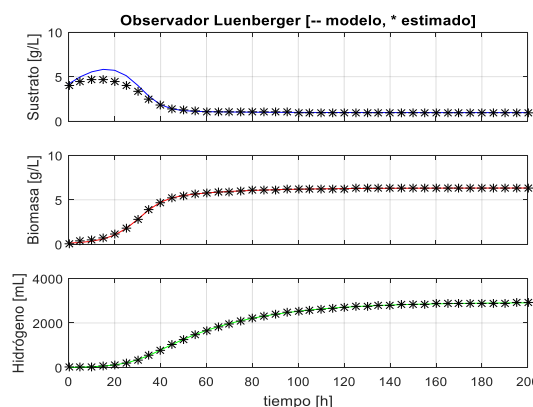


FIGURA 4. Dinámica del observador de Luenberger extendido.

Se puede notar que el observador de Luenberger extendido permite inferir los estados no medibles con un buen desempeño. Observando solamente cierta disparidad al principio entre el modelo y el observador propuesto. Dicha disparidad se puede deber a los transitorios iniciales, así como a los resultados que se observan del mapeo e índice de observabilidad en esta región.

## 4. CONCLUSIONES

La medición de variables clave en bioprocesos es comúnmente limitada por diversos factores lo cual dificulta su diagnóstico y control. Así, la estimación de estados no medibles en bioprocesos es un área de gran interés debido a su repercusión en la operación de esta clase de procesos en la condición deseada. Usando un ejemplo de referencia simple de tres estados de un foto-fermentador de hidrogeno, en este trabajo se presenta una metodología para identificar la variable medible que permita la estimación de los estados no medibles y posibles degradaciones de la estimación en diversas regiones de operación. El análisis de observabilidad propuesto basado en el mapeo de observabilidad ofrece una alternativa para el estudio de esta propiedad que es fundamental para el diseño apropiado del estimador de estados.

## REFERENCIAS



- [1]. Larroche, C., Sanroman, M. A., Du, G., Pandey, A. (Eds.). *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: bioprocesses, bioreactors and controls*. Elsevier (2016).
- [2]. Bastin, G. *On-line estimation and adaptive control of bioreactors* (Vol. 1). Elsevier (2013).
- [3]. Dochain, D. *State and parameter estimation in chemical and biochemical processes: a tutorial*. Journal of Process Control, 13(8), 801-818 (2003).
- [4]. De Assis, A. J., Maciel Filho, R. *Soft sensors development for on-line bioreactor state estimation*. Computers & Chemical Engineering, 24(2-7), 1099-1103 (2000).
- [5]. Sundström, H., Enfors, S.O. *Software sensors for fermentation processes*. Bioprocess and Biosystems Engineering, 31(2), 145-152 (2008).
- [6]. Golabgir, A., Hoch, T., Zhariy, M., Herwig, C. *Observability analysis of biochemical process models as a valuable tool for the development of mechanistic soft sensors*. Biotechnology Progress, 31(6), 1703-1715 (2015).
- [7]. Pérez, P. A. L., Lopez, R. A., Femat, R. *Control in Bioprocessing: Modeling, Estimation and the use of Soft Sensors*. John Wiley & Sons (2020).
- [8]. Liu, Y. Y., Slotine, J. J., Barabási, A. L. *Observability of complex systems*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 110(7), 2460-2465 (2013).
- [9]. Liu, Y. Y., Barabási, A. L. *Control principles of complex systems*. Reviews of Modern Physics, 88(3), 035006 (2016).
- [10]. Aguirre, L. A., Portes, L. L., Letellier, C. *Structural, dynamical and symbolic observability: From dynamical systems to networks*. PLoS One, 13(10), e0206180 (2018).
- [11]. Lecca, P., Re, A. *Identifying necessary and sufficient conditions for the observability of models of biochemical processes*. Biophysical Chemistry, 254, 106257 (2019).
- [12]. Villaverde, A. F. *Observability and structural identifiability of nonlinear biological systems*. Complexity, 2019 (2019).
- [13]. Nahar, J., Liu, J., Shah, S. L. *Parameter and state estimation of an agro-hydrological system based on system observability analysis*. Computers & Chemical Engineering, 121, 450-464 (2019).
- [14]. Flores-Mejia, H., Lara-Musule, A., Hernández-Martínez, E., Aguilar-López, R., Puebla, H. *Indirect monitoring of anaerobic digestion for cheese whey treatment*. Processes, 9(3), 539 (2021).
- [15]. Bedoya, A., Castrillón, J. C., Ramirez, J. E., Vásquez, J. E., Zabala, M. A. *Producción biológica de hidrógeno: una aproximación al estado del arte*. Dyna, 75(154), 137-157 (2008).
- [16]. Nuñez, S., Garelli, F., De Battista, H. *Second-order sliding mode observer for biomass concentration and growth rate estimation in batch photo-bioreactors*. International Journal of Hydrogen Energy, 39(16), 8772-8779 (2014).
- [17]. Sağır, E., Hallenbeck, P.C. *Photofermentative Hydrogen Production*. In *Biohydrogen*. Elsevier (2019).
- [18]. Pérez, P. A. L., Neria-González, M. I., López, R. A. *Increasing the bio-hydrogen production in a continuous bioreactor via nonlinear feedback controller*. International Journal of Hydrogen Energy, 40(48), 17224-17230 (2015).
- [19]. Kou, S.R., Elliott, D.L., Tam, T.J. *Observability of nonlinear systems*. Information and Control, 22(1), 89-99 (1973).
- [20]. Fujisawa, T., Kuh, E. *Some results on existence and uniqueness of solutions of nonlinear networks*. IEEE Transactions on Circuit Theory, 18(5), 501-506 (1971).





## Crecimiento óptimo de lípidos en microalgas

MARIANA RODRÍGUEZ-JARA<sup>1</sup>, J.R. CASTELLANOS-CASTRO<sup>1</sup>, H. FLORES-MEJÍA<sup>1</sup>,  
HÉCTOR PUEBLA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Posgrado en Ingeniería de Procesos, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02200, México

<sup>2</sup>Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Azcapotzalco, Ciudad de México, 02200, México

Autor de Correspondencia: (hpuebla@azc.uam.mx).

### RESUMEN

Las microalgas tienen el potencial de ser fuentes de combustibles renovables debido a que poseen rápidas velocidades de crecimiento y la capacidad de almacenar lípidos de alta calidad y carbohidratos en sus células, útiles para la producción de biocombustibles, tales como Biodiesel. La acumulación de lípidos en foto-fermentadores depende de los parámetros y condiciones de operación, tales como la limitación de nitrógeno. En este trabajo se presentan estudios de optimización y control basado en modelo enfocados al crecimiento óptimo de lípidos en microalgas orientadas a la producción de biodiesel en dos clases de foto-fermentadores. Los resultados muestran que es posible mejorar la producción nominal de lípidos con la metodología propuesta.

**PALABRAS CLAVE:** microalgas, foto-fermentadores, optimización, control basado en modelo.

### 1. Introducción

La demanda actual de energía está relacionada con el aumento y la mejora de la calidad de vida de la población, y de forma paralela con el agotamiento de combustibles tradicionales. Los métodos de obtención de los combustibles fósiles cada vez son más complejos, por lo que se requiere de nuevas alternativas de energía [1].

Las microalgas tienen el potencial de ser fuentes de combustibles renovables debido a que poseen rápidas velocidades de crecimiento y la capacidad de almacenar lípidos de alta calidad y carbohidratos en sus células, útiles para la producción de biocombustibles [2, 3]. Además, tienen la ventaja de poder utilizar luz solar como fuente de energía, CO<sub>2</sub> de diversas fuentes como fuente de carbono, y nutrientes de aguas residuales [4]. La biomasa de las microalgas es también de interés debido a que se pueden obtener productos

alimenticios, productos farmacéuticos, cosméticos, entre otros [5].

Las microalgas son microorganismos fotosintéticos, que pueden afectar su crecimiento y su composición bioquímica dependiendo de las condiciones ambientales, disponibilidad de la luz y nutrientes [6]. La producción de microalgas se lleva a cabo en foto-fermentadores de diversa forma, tales como tanques agitados, tubulares, elevación de gas, placa plana [7]. La operación a su vez puede ser lote, semi-lote y continua. Independientemente del tipo de foto-fermentador, su desempeño para la fijación de CO<sub>2</sub>, la producción de biomasa, lípidos y carbohidratos depende fuertemente de los parámetros y las condiciones del proceso [8].

La producción de biocombustibles a partir de lípidos de las microalgas requiere un amplio estudio para distinguir entre las clases de lípidos para su posterior conversión de aceites de microalgas a biocombustibles [9]. La composición relativa de los lípidos de las algas depende en gran medida de la especie [10]. Estudios demuestran que el estrés por nutrientes y alteraciones en las condiciones de cultivo se utilizan para incrementar la cantidad de lípidos, aunque es difícil tener una idea clara de los factores que están involucrados para el incremento y la productividad debido a que existe gran cantidad de información en la literatura en cuanto a variedad de especies y los tipos de estrés [10-13].

Una manera de incrementar la productividad de lípidos es establecer las condiciones óptimas de operación de los foto-fermentadores a través de métodos de optimización [8, 14]. Una vez que se establecen tales condiciones óptimas se requiere además esquemas de control que garanticen la operación del foto-fermentador en tales condiciones [15]. En efecto, el cultivo de microalgas en foto-fermentadores está sujeto a fluctuaciones en el medio ambiente, concentraciones de CO<sub>2</sub>, altas temperaturas, agentes tóxicos, etc [7, 8, 14].





En la literatura la optimización y control de foto-fermentadores enfocados al incremento de lípidos son escasos. En efecto, a pesar de que existe mucha literatura sobre optimización y control de microalgas, la mayoría establece como objetivo el incremento de la biomasa usando el modelo básico de Droop que no considera la producción de lípidos [15-18]. Sin embargo, el favorecer el crecimiento de la biomasa disminuye la acumulación de lípidos [2, 6]. Algunos trabajos enfocados a la optimización y control de lípidos en microalgas son los siguientes. Han et al. [19] presentan una optimización basada en diseño de experimentos para la productividad de lípidos de *Chlorella* sp. Los ajustes principales se basan en ajustes de la biomasa inicial, aireación y luz. Hurst y Rehbock [20] aplican la optimización dinámica a un modelo de Droop considerando la concentración de lípidos y clorofila, y efectos de la luz. Las variables de ajuste son la dilución y el suministro de nitrógeno. Ryu et al. [21] estudian y optimizan la producción de lípidos de diferentes estrategias de cultivo de microalgas (lote, continua, semi-lote) con base la optimización basada en modelo usando algoritmos genéticos. Bernard et al. [14, 15] presentan una revisión de modelos de fotobiorreactores para crecimiento de microalgas enfocados al control de procesos, así como el diseño de esquemas de control de modo predictivo MPC. Abdollahi y Dubljevic [22] y De la Hoz et al. [23] presentan el diseño de MPC lineal mejorados (con estimación de estados y adaptación de parámetros, respectivamente) y lo aplican a la microalga *Auxenochlorella protothecoides* ajustando flujos de nitrógeno y glucosa.

En este trabajo se presentan estudios de optimización y control basados en modelo enfocados al crecimiento óptimo de lípidos en microalgas orientadas a la producción de biodiesel en dos clases de foto-fermentadores. Primero se presenta la optimización de dos clases de foto-fermentadores para incrementar la producción nominal de lípidos. Posteriormente, se introduce el esquema de control de modo predictivo no-lineal (NMPC) para mantener o alcanzar las condiciones óptimas. El control NMPC combina la optimización dinámica y el control retroalimentado y proporciona buenas propiedades de robustez al actualizar continuamente la predicción del modelo, las mediciones disponibles, y la entrada de control [24]. Además, es una técnica que es bien aceptada en procesos industriales. Los resultados muestran que es posible mejorar la producción nominal de lípidos con los métodos propuestos.

Este trabajo está organizado como sigue: En la sección 2 se describen los casos de estudio y los métodos de optimización y control que se aplican. En la sección 3 se presentan los resultados de la optimización y de los esquemas de control

propuestos en los casos de estudio. En la sección final se proporcionan las conclusiones derivadas de este trabajo.

## 2. Métodos

En esta sección se describen conceptos generales de la producción de lípidos en microalgas y los dos casos de estudio. Posteriormente se describe la formulación de la optimización de los casos de estudio. Finalmente, se presenta el método de control basado en modelo propuesto.

### 2.1. Producción de lípidos en microalgas

Las microalgas pueden crecer bajo condiciones autotróficas, heterotróficas o mixotróficas. En general, comparado a las microalgas autotróficas, las condiciones de las últimas dos permiten acumular mucho más contenido de lípidos y mayor productividad de biomasa [6, 8, 12].

El carbón de las microalgas se divide en dos grupos el primero implica proteínas, ácidos nucleicos y membranas y el segundo contiene los carbohidratos y lípidos neutros. Dentro de los procesos metabólicos de las microalgas una parte de los carbohidratos son consumidos en el proceso de respiración [6, 8].

Algunos de los diferentes tipos de lípidos que se pueden obtener de las microalgas son los triglicéridos y diglicéridos, fosfolípidos y glicolípidos, hidrocarburos, etc. Los lípidos neutros se pueden utilizar como una fuente sostenible para la producción de biodiesel e hidrocarburos, así como fuente de aceites comestibles [2, 3].

Las microalgas requieren de macronutrientes como fósforo (F), nitrógeno (N) y azufre (S) así como micronutrientes potasio (K), hierro (Fe), magnesio (Mg) y calcio (Ca). La falta de estos nutrientes puede provocar cambios considerables en el proceso metabólico a nivel celular provocando cambios en la estructura de la biomasa [6, 8]. En efecto, cuando los macronutrientes disminuyen hay un aumento en lípidos y carbohidratos. En particular, diversos estudios han reportado que la limitación de N favorece la acumulación de lípidos de buena calidad para su transesterificación a biodiesel [5, 8, 13].

### 2.2. Foto-fermentador continuo

Se considera un quimostato continuo (reactor continuo agitado) de 5 L donde se cultiva la microalga *Isochrysis aff. galbana* descrito en [13]. Las condiciones de operación son temperatura, luz y pH constantes. La corriente de alimentación suministra nitrógeno como sustrato de entrada, Sin, a una dilución D. La formulación del modelo





considera además que el carbono orgánico se divide en un compartimento con componentes del aparato biosintético (proteínas, membranas, y ácidos nucleicos) y un compartimento de almacenamiento de azúcares y lípidos neutrales. La producción de lípidos sigue la secuencia siguiente [13]: (i) El N de la alimentación pasa a N celular a la velocidad de absorción dada por la cinética de Monod. (ii) El CO<sub>2</sub> inorgánico se incorpora a la reserva de azúcares  $g$ . (iii) El compartimento de azúcar  $g$  se utiliza para sintetizar proteínas y ácidos nucleicos de la biomasa, y ácidos grasos volátiles, FFA. Los FFA producen a su vez carbón funcional de la biomasa (membrana). Los FFA se almacenan como lípidos ( $l$ ) para uso cuando exista un desequilibrio entre su síntesis y uso.

El modelo matemático es el derivado y reportado por Mairet et al. [13],

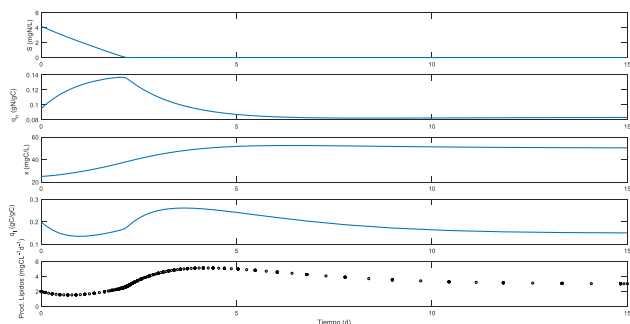
$$\frac{ds}{dt} = D(s_{in} - s) - \rho_m \frac{s}{k_s + s} \cdot x \quad (1)$$

$$\frac{dq_n}{dt} = \rho_m \frac{s}{k_s + s} - \mu_m \left(1 - \frac{Q_0}{q_n}\right) \cdot q_n \quad (2)$$

$$\frac{dx}{dt} = -D \cdot x + \mu_m \left(1 - \frac{Q_0}{q_n}\right) \cdot x \quad (3)$$

$$\frac{dq_l}{dt} = (\beta \cdot q_n - q_l) \mu_m \left(1 - \frac{Q_0}{q_n}\right) - \gamma \rho_m \frac{s}{k_s + s} \quad (4)$$

Donde las variables principales del modelo son el sustrato  $s$  (N), la biomasa  $x$ , la cuota de N  $q_n$ , y la cuota de lípidos  $q_l$ . La velocidad de absorción de N se describe con el modelo de Monod y la cinética de crecimiento de biomasa con el modelo de Droop. La definición y valores de los parámetros del modelo se pueden consultar en la literatura [13].



**FIGURA 1.** Perfiles de los estados y la productividad de lípidos del foto-fermentador continuo.

La Figura 1 muestra los perfiles con parámetros nominales del modelo,  $D = 0.4 \text{ d}^{-1}$ , y  $s_{in} = 4.2 \text{ mgN/L}$ . Se puede observar que el consumo rápido inicial de sustrato corresponde al incremento de la cuota interna de nitrógeno, y la producción gradual de biomasa y de la acumulación de lípidos. La productividad que se alcanza en estado estacionario de lípidos es de alrededor de  $3 \text{ mgC/(Ld)}$ .

## 2.3. Foto-fermentador semi-lote

Se considera un foto-fermentador semi-lote en un tanque agitado de 3 L donde se cultiva la microalga *C. protothecoides* bajo condiciones mixotróficas como se describe por Yoo et al. [25]. Las condiciones de operación son temperatura, y pH constantes. Dos corrientes de alimentación separadas suministran los sustratos nitrógeno como glicina y carbono como glucosa. La formulación del modelo considera además que la velocidad de formación de lípidos es una función de la fuente de carbono.

El modelo matemático es el derivado y reportado por Yoo et al. [25],

$$\frac{dx}{dt} = -D \cdot x + \mu(q_n, q_l, s_2, l) \cdot x \quad (5)$$

$$\frac{ds_1}{dt} = \frac{f_1}{V} s_{1in} - D s_1 - \rho(s_1, q_n) \cdot x \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{ds_2}{dt} = & \frac{f_2}{V} s_{2in} - D s_2 - \frac{1}{Y_{xs}} \mu(q_n, q_l, s_2, l) \cdot x \\ & - \frac{1}{Y_{ls}} \pi(q_n, q_l, s_2) \cdot x \end{aligned} \quad (7)$$

$$\frac{dN}{dt} = -D \cdot N + \rho(s_1, q_n) \cdot x - \mu(q_n, q_l, s_2, l) \cdot N \quad (8)$$

$$\frac{dL}{dt} = -L \cdot N + \pi(q_n, q_l, s_2) \cdot x - \mu(q_n, q_l, s_2, l) \cdot L \quad (9)$$

$$\frac{dV}{dt} = f_1 + f_2 \quad (10)$$

Donde  $x$  es la concentración de la biomasa (g/L),  $s_1$  es la concentración de nitrógeno (glicina) (g/L),  $s_2$  es la concentración de carbono (glucosa) (g/L),  $N$  es la concentración de nitrógeno intracelular (g/L),  $L$  es la cantidad de lípidos almacenada en las células (g/L), y  $V$  es el volumen total de reacción (L).  $f_1$  y  $f_2$  son los flujos volumétricos de glicina y glucosa que alimentan los sustratos de nitrógeno y carbono a concentraciones  $s_{1in}$  y  $s_{2in}$ . La dilución se calcula







como  $D = (f_1 + f_2)/V$ . Las cuotas de nitrógeno y lípidos celulares son  $q_n$  y  $q_l$ , respectivamente.

La velocidad de absorción del  $N$  se describe con el modelo de Monod con un término adicional para prevenir incrementos no realistas de la cuota de nitrógeno interna en oscuridad. La cinética de crecimiento de biomasa se describe con el modelo de Droop considerando el efecto de las cuotas de nitrógeno y lípidos, y la luz con una cinética tipo Monod [25].

$$\rho(s_1, q_n) = \rho_m \left( \frac{s_1}{k_{s1} + s_1} \right) \cdot \left( \frac{q_m - q_n}{q_m - q_0} \right)$$

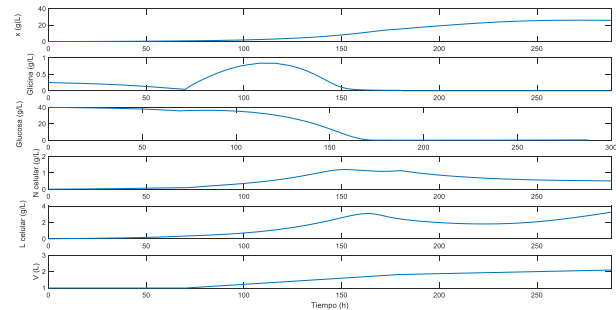
$$\mu(q_n, q_l, s_2, I) = \mu_m \left( 1 - \frac{Q_0}{q_n} \right) \cdot \left( 1 - \frac{L_0}{q_l} \right) \cdot \left( \frac{s_2}{k_{s2} + s_2} \right) \cdot \left( \frac{I}{k_I + I} \right)$$

$$\pi(q_n, q_l, s_2) = \pi_m (1 - q_n) \cdot \left( \frac{s_2}{k_{s2} + s_2} \right) \cdot \left( \frac{l_m - q_l}{l_m} \right)$$

Los valores y definiciones de los parámetros del modelo se proporcionan en la literatura [23, 25, 26].

El modelo anterior se simplifica para fines de la optimización y control considerando que la intensidad de luz se mantiene constante. Esta consideración, a pesar de minimizar la posibilidad de operar solo en forma heterotrófica, se justifica de acuerdo con estudios óptimos previos que determinan una variación menor de la intensidad de la luz [26].

La Figura 2 muestra los perfiles con parámetros nominales del modelo, y alimentación de glicina de  $f_1 = 5$  ml/h solo activada en el intervalo de 70 a 180 h. para considerar la limitación de nitrógeno que favorezca la acumulación de lípidos. La alimentación de glucosa es  $f_2 = 2.5$  ml/h a partir de 70 h [26]. La intensidad de luz se mantiene constante con  $I = 560$   $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$ . El foto-fermentador se simula en 288 h. Al final de este tiempo se observa que la biomasa alcanza 26 g/L y los lípidos 3.25 g/L, que es similar al reportado por Yoo et al. [26] considerando la variación de la intensidad de luz. La operación nominal conduce a una cuota de lípidos de aproximadamente 0.125 gC/gC.



**FIGURA 2.** Perfiles de los estados del foto-fermentador semi-lote.

## 2.3. Optimización

Una formulación típica de un problema de optimización requiere el modelo del proceso, la función objetivo, las restricciones operativas, y las variables de decisión [27-28]. Para la optimización de los casos de estudio se usan dos métodos.

**Optimización paramétrica:** En el caso del foto-fermentador continuo se hace un estudio de la variación de la única variable de decisión (la dilución) dentro de sus límites máximos y mínimos. En este método se resuelve el modelo dinámico del proceso para diferentes valores de la variable de decisión y se grafica la productividad de lípidos en estado estacionario que se alcanza para identificar el máximo.

**Optimización por programación no-lineal:** En el caso del foto-fermentador continuo el problema de optimización toma la forma de optimización dinámica, y está dado como sigue,

$$\max_{f_1(t), f_2(t)} L(t) \quad (11)$$

$$\frac{dX(t)}{dt} = f(X(t), u(t)) \quad (12)$$

$$X(t_0) = X_0 \quad (13)$$

$$X(t) \geq 0 \quad (14)$$

$$f_1(t)^L \leq f_1(t) \leq f_1(t)^U \quad (15)$$

$$f_2(t)^L \leq f_2(t) \leq f_2(t)^U \quad (16)$$

$$V(t) \leq V_{final} \quad (17)$$

Donde  $X$  es el vector de los estados del sistema,  $L$  es la concentración de lípidos,  $f_i(t)^L$ ,  $f_i(t)^U$  ( $i=1,2$ ) son los límites inferiores y superiores de los flujos de glicina y glucosa.  $V_{final}$  es el volumen máximo del foto-fermentador.





El problema de optimización se resuelve en Matlab usando el paquete *Dynopt*, el cual es adecuado para la solución de problemas de optimización restringidos usando algoritmos de programación no-lineal (NLP) [29]. *Dynopt* utiliza el método de colocación ortogonal sobre elementos finitos para transformar el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias a algebraicas. Las ecuaciones resultantes se convierten a un problema NLP y se resuelven por un algoritmo de programación secuencial cuadrática [28, 29].

## 2.3. Control de Modo Predictivo No-Lineal

El objetivo NMPC es seleccionar un conjunto de movimientos de control futuros ( $M$ ), que minimizan una función objetivo sobre un horizonte de predicción ( $N$ ). El esquema de control en un tiempo discreto “ $k$ ” del modelo consiste en minimizar la función objetivo dada por [29],

$$\min_{u_k} J = \gamma_1 \sum_{j=0}^N \|y_{k+j} - y^{ref}\|^2 + \gamma_2 \sum_{j=0}^M \|\Delta u_{k+j}\|^2 \quad (12)$$

Donde  $y_{k+1}$  es el valor predicho de la variable controlada usando el modelo de proceso no lineal,  $y^{ref}$  es la referencia deseada,  $u_k$  denota la secuencia de entradas de control y  $\Delta u_{k+j}$  es el movimiento de control en el instante  $k+j$ , es decir,  $u_{k+j}$ , i.e.  $u_{k+j-1}$ .  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  son factores de ponderación que se utilizan para establecer la relación de importancia entre los costos debidos a la desviación de los estados deseados y los costos debidos a los movimientos de control.

La función objetivo se complementa con las restricciones,

$$X_{k+1} = f(X_k, u_k, \hat{\theta}) \quad (13)$$

$$h(X_k, u_k, \hat{\theta}) \leq 0 \quad (14)$$

$$u_{min} \leq X_k \leq X_{max} \quad (15)$$

$$u_{min} \leq u_k \leq u_{max} \quad (16)$$

La primera ecuación define restricciones de igualdad, que comúnmente es la versión discreta del modelo del proceso a controlar. La segunda ecuación considera restricciones de desigualdad en un tiempo discreto  $k$ . La tercera ecuación considera restricciones en los límites físicos de los estados del modelo. La última ecuación considera restricciones en los límites físicos de la entrada de control. Los parámetros del controlador son el horizonte de predicción  $N$ , el horizonte de control  $M$ , el tiempo de muestreo  $T_s$  (relacionado al tiempo de procesamiento con  $t = kT_s$ ) y los factores de ponderación  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ .

Para la solución del NMPC se utiliza el enfoque secuencial simultaneo [28, 31]. Para este fin los perfiles de las entradas

de control y los estados se discretizan usando colocación ortogonal sobre elementos finitos usando polinomios de Legendre con tres puntos de colocación internos. El problema NLP resultante se resuelve en Matlab usando la función *fmincon* con el método de optimización de punto interior.

## 3. RESULTADOS

En esta sección se presenta la aplicación de los métodos descritos en la sección 2 a los dos casos de estudio.

### 3.1. Foto-fermentador continuo

La Figura 3 muestra el estudio paramétrico del caso 1 al hacer variaciones de la dilución y registrar la productividad de lípidos en estado estacionario.

Se puede observar que a una dilución cercana a  $0.65 \text{ d}^{-1}$  se alcanza la máxima productividad de lípidos, que es cercana a  $4.6 \text{ mgC}/(\text{Ld})$ . Para fines de ajustes en la dilución se debe notar que valores encima de  $0.65$  conducen a un decremento importante de la productividad. Las concentraciones de biomasa y de la cuota de lípidos en estado estacionario que corresponden a esta productividad óptima de lípidos son  $30.5 \text{ g/L}$  y  $0.24 \text{ gC/gC}$ . Es decir, se alcanza un 50 % de productividad de lípidos.

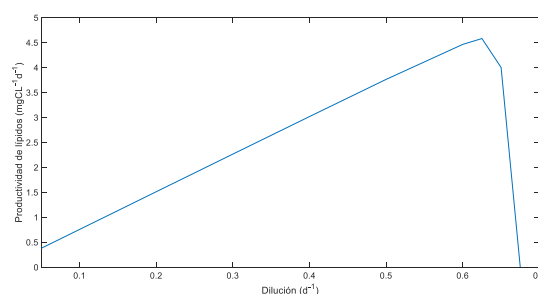
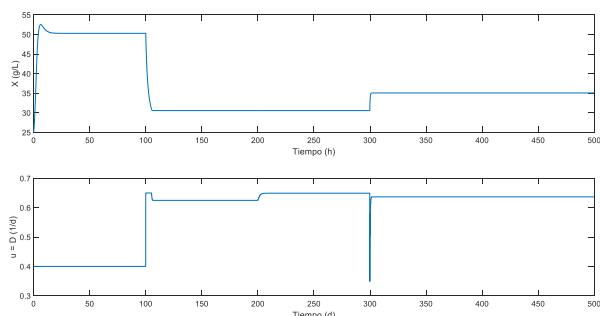


FIGURA 3. Optimización paramétrica del foto-fermentador continuo.

Con base a los resultados de la optimización paramétrica se establece como problema de control la regulación de la biomasa en  $30.5 \text{ g/L}$ , manipulando la dilución. El controlador se activa en  $t = 100 \text{ d}$ . Para evaluar la robustez del controlador se aplican además un cambio de referencia a  $35 \text{ g/L}$  en  $t = 300 \text{ d}$ , y una perturbación del 20 % en el sustrato de entrada en  $t = 200 \text{ d}$ .

La Figura 4 muestra el desempeño del NMPC con un horizonte de predicción de 2, horizonte de control de 1, tiempo de muestreo de  $0.25 \text{ d}$ . Los pesos de la función costo se seleccionan como  $\gamma_1 = 100$  y  $\gamma_2 = 1$ .



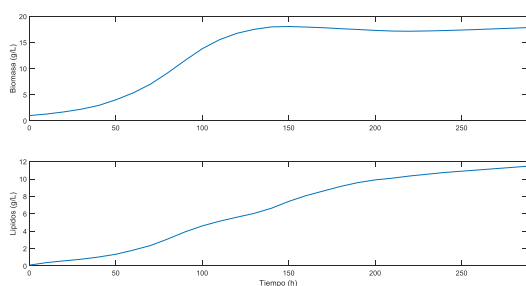


**FIGURA 4.** Desempeño del NMPC en el foto-fermentador continuo.

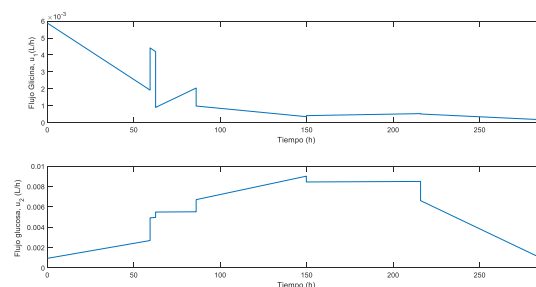
Se puede observar que para alcanzar la referencia deseada el esquema NMPC ajusta la dilución en forma rápida cuando se activa el controlador a un valor cercano al valor límite superior que se establece en  $0.65 \text{ d}^{-1}$ . Por otro lado, para compensar el efecto del incremento en el sustrato de entrada la dilución se incrementa, lo que implica que disminuye el tiempo de residencia para mantener la biomasa en el valor de referencia deseada y que no se incremente. Finalmente, al aplicar el cambio de referencia la dilución disminuye un poco para permitir que el sustrato se absorba y consuma por la biomasa.

### 3.2. Foto-fermentador semi-lote

Las Figuras 5 y 6 muestran los perfiles óptimos de biomasa y lípidos y los ajustes de los flujos de alimentación de glicina y glucosa que se obtienen de la solución del problema de optimización dinámica.



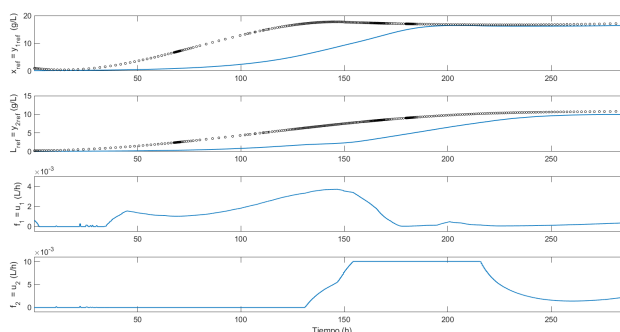
**FIGURA 5.** Perfiles óptimos de biomasa y lípidos del del foto-fermentador semi-lote.



**FIGURA 6.** Perfiles óptimos de los flujos de glicina y glucosa del foto-fermentador semi-lote.

Se observa que el flujo de glicina se mantiene en general bajo con la finalidad de limitar el nitrógeno y promover la acumulación de lípidos. Por otro lado, el flujo de glucosa muestra valores crecientes hasta la mitad del tiempo de procesamiento y después decae gradualmente. La glucosa se utiliza principalmente para el crecimiento de la biomasa por las condiciones heterotróficas.

Considerando los resultados de optimización y que en culturas operando en forma heterotrófica se pueden alcanzar concentraciones altas de biomasa y lípidos en forma simultánea, el problema de control que se establece en este caso es alcanzar los valores finales de biomasa y lípidos,  $18 \text{ g/L}$  y  $11.5 \text{ g/L}$  de la condición óptima ajustando los flujos de glicina y glucosa. La relación lípidos/biomasa que se alcanzaría es de alrededor de  $0.64$ . Es decir, los valores nominales de lípidos y cuota de lípidos se incrementan en forma significativa.



**FIGURA 7.** Desempeño del NMPC en el foto-fermentador semi-lote.

La Figura 7 muestra el desempeño del NMPC que se activa desde el tiempo inicial debido a la naturaleza de los procesos semi-lote. Los parámetros del NMPC son un horizonte de predicción de 8, horizonte de control de 8, tiempo de muestreo de  $0.25 \text{ d}$ . Los pesos de la función costo se seleccionan como  $\gamma_1 = 1$  y  $\gamma_2 = 1$ , y consideran solo la desviación respecto a las





referencias deseadas y no las desviaciones a las entradas de control.

Se puede observar que el NMPC presenta una pequeña desviación final respecto a la referencia deseada o bien respecto al perfil obtenido por optimización dinámica (puntos negros). Para disminuir esta desviación se puede aumentar el horizonte de predicción y control, o bien incluir en la función costo una condición terminal. Sin embargo, el costo computacional es importante. Los resultados muestran además que el flujo de glicina se mantiene en general en valores bajos y que el flujo de glucosa es cercano a cero hasta 130 h., donde alcanza valores máximos. Es decir, al inicio se promueve la operación en ausencia de carbono externo y se usa principalmente la luz como fuente de carbono celular vía la fotosíntesis.

## 4. CONCLUSIONES

El interés recientemente renovado de la producción de microalgas se debe a su capacidad para acumular grandes cantidades de lípidos neutros, que pueden usarse como materia prima para la producción de Biodiesel. La producción de microalgas se lleva principalmente a cabo en foto-fermentadores de diversos tipos y modos de operación. Con la finalidad de incrementar la producción de lípidos en la producción de microalgas en este trabajo se presenta la optimización y el diseño de esquemas de control basados en modelo en dos clases de foto-fermentadores. El primer caso es un foto-fermentador continuo donde se identifica la condición de operación óptima con un estudio paramétrico al variar la dilución. El segundo caso es un foto-fermentador semi-lote que se optimiza por medio de la formulación y solución de un problema de optimización dinámica por programación no-lineal. Las condiciones óptimas se establecen como las referencias para un esquema de control de modo predictivo no-lineal que muestra un buen desempeño a pesar de las no-linealidades importantes de los modelos de los casos de estudio. Los resultados muestran que en los dos casos de estudio se obtiene un incremento importante de la producción de lípidos comparado con la producción convencional.

## REFERENCIAS

- [1]. Demirbas, A. *Progress and recent trends in biodiesel fuels*. Energy Conversion and Management, 50, 14-34 (2009).
- [2]. Li, Y., Horsman, M., Wu, N., Lan, C.Q., Dubois-Calero, N. *Biofuels from microalgae*, Biotechnology Progress, 24(4), 815-820 (2008).
- [3]. Peng, L., Fu, D., Chu, H., Wang, Z., Qi, H. *Biofuel production from microalgae: a review*. Environmental Chemistry Letters, 18(2), 285-297, (2020).
- [4]. Lage, S., Gojkovic, Z., Funk, C., Gentili, F.G. *Algal biomass from wastewater and flue gases as a source of bioenergy*. Energies, 11(3), 664 (2018).
- [5]. Adeniyi, O. M., Azimov, U., Burluka, A. *Algae biofuel: current status and future applications*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 90, 316-335 (2018).
- [6]. Vieira C. JA, Greque de Moraes M. *The role of biochemical engineering in the production of biofuels from microalgae*. Bioresource Technology, 102(1), 2-9, (2011).
- [7]. Carvalho, A. P., Meireles, L. A., Malcata, F. X. *Microalgal reactors: a review of enclosed system designs and performances*. Biotechnology Progress, 22(6), 1490-1506 (2006).
- [8]. Ho, S. H., Ye, X., Hasunuma, T., Chang, J. S., Kondo, A. *Perspectives on engineering strategies for improving biofuel production from microalgae-a critical review*. Biotechnology Advances, 32(8), 1448-1459 (2014).
- [9]. Hu, Q., Sommerfeld, M., Jarvis, E., Ghirardi, M., Posewitz, M., Seibert, M., Darzins, A. *Microalgal triacylglycerols as feedstocks for biofuel production: perspectives and advances*. The Plant Journal, 54(4), 621-639, (2008).
- [10]. Morales, M., Aflalo, C., Bernard, O. *Microalgal lipids: A review of lipids potential and quantification for 95 phytoplankton species*. Biomass and Bioenergy, 150, 106108, (2021).
- [11]. Han, Y., Wen, Q., Chen, Z., Li, P. *Review of methods used for microalgal lipid-content analysis*. Energy Procedia, 12, 944-950, (2011).
- [12]. Adesanya, V.O., Davey, M.P., Scott, S.A., Smith, A. G. *Kinetic modelling of growth and storage molecule production in microalgae under mixotrophic and autotrophic conditions*. Bioresource technology, 157, 293-304, (2014).
- [13]. Mairet, F., Bernard, O., Masci, P., Lacour, T., Sciandra, A. *Modelling neutral lipid production by the microalga Isochrysis aff. galbana under nitrogen limitation*. Bioresource Technology, 102(1), 142-149, (2010).
- [14]. Bernard, O., Mairet, F., Chachuat, B. *Modelling of microalgae culture systems with applications to control and optimization*. Microalgae Biotechnology, 59-87 (2015).





- [15]. Bernard, O. Hurdles and challenges for modelling and control of microalgae for CO<sub>2</sub> mitigation and biofuel production. *Journal of Process Control*, 21(10), 1378-1389 (2011).
- [16]. Telen, D., Houska, B., Vallerio, M., Logist, F., Van Impe, J. *A study of integrated experiment design for NMPC applied to the droop model*. Chemical Engineering Science, 160, 370-383. (2017).
- [17]. Juneja, A., Murthy, G.S. *Model predictive control coupled with economic and environmental constraints for optimum algal production*. Bioresource Technology, 250, 556-563 (2018).
- [18]. Rodriguez-Jara, M., Flores-Mejia, H., Velasco-Perez, A., Puebla, H. *Robust control framework based on input-output models enhanced with uncertainty estimation*. Studies in Informatics and Control, 30(1), 99-108 (2021).
- [19]. Han, F., Pei, H., Hu, W., Song, M., Ma, G., Pei, R. *Optimization and lipid production enhancement of microalgae culture by efficiently changing the conditions along with the growth-state*. Energy Conversion and Management, 90, 315-322 (2015).
- [20]. Hurst, T., Rehbock, V. *Optimal control for microalgae on a raceway model*. Biotechnology Progress, 34(1), 107-119 (2018).
- [21]. Ryu, K. H., Kim, B., Lee, J. H. *A model-based optimization of microalgal cultivation strategies for lipid production under photoautotrophic condition*. Computers & Chemical Engineering, 121, 57-66 (2019).
- [22]. Abdollahi, J., Dubljevic, S. *Lipid production optimization and optimal control of heterotrophic microalgae fed-batch bioreactor*. Chemical Engineering Science, 84, 619-627 (2012).
- [23]. De la Hoz Siegler, H., McCaffrey, W. C., Burrell, R. E., Ben-Zvi, A. *Optimization of microalgal productivity using an adaptive, non-linear model-based strategy*. Bioresource Technology, 104, 537-546 (2012).
- [24]. Lee, J.H., Lee, J.M. *Progress and Challenges in Control of Chemical Processes*, Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 5, 383-404, (2014).
- [25]. Yoo, S.J., Kim, J.H., Lee, J.M. *Dynamic modelling of mixotrophic microalgal photobioreactor systems with time-varying yield coefficient for the lipid consumption*. Bioresource Technology, 162, 228-235 (2014).
- [26]. Yoo, S.J., Jeong, D. H., Kim, J. H., Lee, J.M. *Optimization of microalgal photobioreactor system using model predictive control with experimental validation*. Bioprocess and Biosystems Engineering, 39(8), 1235-1246 (2016).
- [27]. Shimizu, K. *A tutorial review on bioprocess systems engineering*. Computers & chemical engineering, 20(6-7), 915-941 (1996).
- [28]. Biegler, L.T. *An overview of simultaneous strategies for dynamic optimization*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 46 (11), 1043-1053 (2007).
- [29]. Čižniar, M., Fikar, M., Latifi, M.A. *MATLAB dynamic optimisation code dynopt: user's guide*. Technical Report, Bratislava, (2006).
- [30]. Allgöwer, F., Zheng, A. (Eds.). *Nonlinear Model Predictive Control*. Birkhäuser (2012).
- [31]. Piceno-Díaz, E.R., Ricardez-Sandoval, L.A., Gutierrez-Limon, M.A., Méndez-Acosta, H.O., Puebla, H. *Robust nonlinear model predictive control for two-stage anaerobic digesters*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 59 (52), 22559-22572 (2020).







## Optimización dinámica y control robusto para el crecimiento óptimo de bioprocesos semi-lote

JOSÉ R. CASTELLANOS-CASTRO<sup>1</sup>, ALEJANDRA VELASCO-PÉREZ<sup>2</sup>, HÉCTOR PUEBLA<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Posgrado en Ingeniería de Procesos, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa-Tamaulipas, Azcapotzalco 02200, México

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana Orizaba, Orizaba, Veracruz, México

Autor de Correspondencia: Héctor Puebla (e-mail: hpuebla@azc.uam.mx)

**RESUMEN** La industria de los bioprocesos ha tenido una gran relevancia e impacto durante las últimas décadas siendo fundamental para la obtención de un gran número de productos de un alto valor agregado. Dentro de la industria biotecnológica y de los bioprocesos, la operación semi-lote de biorreactores ha sido el estándar por seguir debido a sus amplias ventajas a comparación de otros métodos de operación convencionales. En este trabajo se aborda la optimización dinámica y el diseño de esquemas de control basados en modelo considerando incertidumbres para una clase de reactores biológicos semi-lote. Se presenta además para fines de comparación un controlador de modo predictivo no-lineal. Las ideas se ilustran con un modelo de referencia de producción de penicilina. Los resultados muestran que es posible mantener los perfiles óptimos por medio de un esquema robusto simple basado en modelo, el cual se basa en agrupar, estimar y cancelar incertidumbres, asignando la dinámica óptima deseada.

**PALABRAS CLAVE:** Bioprocesos, lote alimentado, control predictivo, penicilina, control MEC.

### 1. INTRODUCCIÓN

El gran desarrollo y estudio constante que ha tenido la industria de los bioprocesos durante los últimos años ha impactado de manera significativa la manera en la que se producen y obtienen una gran variedad de productos de alto valor agregado dentro de la industria química, alimenticia y farmacéutica. El cultivo de microorganismos ha mostrado ser una práctica rentable y con muchas ventajas con respecto a otras prácticas o procesos químicos convencionales. Desde productos de bajo valor agregado como disolventes

orgánicos y alcohol industrial hasta la producción de vacunas y antibióticos, los bioprocesos ejemplifican la gran versatilidad en cuanto a la gran cantidad de productos y reacciones que es posible realizar y en cuanto a su capacidad de adaptarse a las distintas necesidades del mercado y del desarrollo tecnológico. Es por estas razones por lo cual los bioprocesos se convierten en una alternativa atractiva tanto del punto de vista operativo como el económico [1].

La gran mayoría de los procesos actuales de cultivo de microorganismos se realizan mediante operaciones semi-lote en biorreactores [2]. La operación semi-lote consiste en el suministro de uno o más flujos de entrada hacia el biorreactor de manera intermitente sin que existan flujos de salida durante toda la operación. La operación semi-lote a través del control de la dosificación del flujo de entrada, brinda numerosas ventajas en la operación y control de la biorreacción, así como le da la facilidad de evitar efectos indeseados que de otro modo serían inevitables [1,3].

A pesar de las ventajas del empleo de bioprocesos semi-lote, existen una serie de dificultades asociadas a su control y optimización:

- Los modelos empleados contienen diversas fuentes de incertidumbre.
- Los modelos del proceso presentan dinámicas no lineales.
- Existe la dificultad para realizar mediciones en tiempo real de variables importantes involucradas en el proceso.
- Existe la presencia de perturbaciones externas.

Debido a estas razones, existe un desarrollo, diseño y búsqueda constante de metodologías, técnicas y controladores cada vez más robustos que puedan compensar estas dificultades y realizar estas complejas tareas. El control de biorreactores semi-lote ha sido abordado por diversos autores





en la literatura. Johnson [4], Lee et al. [5] y Mears et al. [6] presentan una revisión del estado del arte en diversas décadas. Los controladores propuestos incluyen controladores clásicos [5-7], óptimos [5,8,9], adaptables [4,10,11], de lógica difusa [12], redes neuronales [13], y de modo predictivo [14,15]. A pesar de que varias de las propuestas presentadas en la literatura consideran la incertidumbre de los modelos de bioprocesos, en la mayoría de los casos los diseños de control son complicados que dificultan su aplicación práctica. Más aun, muchos de los problemas de control consideran esquemas de control optimo y de modo predictivo que implica la solución de problemas de optimización dinámica que pueden tener una alta demanda computacional para implementarse en línea.

En este trabajo se aborda el diseño de control de una clase de biorreactores semi-lote utilizando un enfoque robusto simple basado en modelo. Primero, se establece el perfil optimo de la variable a controlar formulando y resolviendo un problema de optimización dinámica. Posteriormente se introduce un diseño de control basado en ideas de compensación de error de modelado para el seguimiento de la trayectoria optima [16]. Para fines de comparación se presenta el diseño de un esquema de control no-lineal de modo predictivo. Para ilustrar la metodología se hace uso de un modelo de referencia de procesos semi-lote de la producción de penicilina [8, 10, 17]. Los resultados muestran que el esquema de control propuesto presenta un diseño simple y buenas propiedades de robustez. El resto de este trabajo se organiza como sigue: En la siguiente sección se describe el caso de estudio, el problema de optimización dinámica, y los diseños de control. En la sección 3 se aplican los métodos de optimización y control al caso de estudio. Finalmente, en la sección 4 se presentan las conclusiones principales de este trabajo.

## 2. MÉTODOS

En esta sección se describe primero el caso de estudio. Posteriormente se formula el problema de optimización. Finalmente se describen los diseños de control propuestos.

### 2.1. Producción de Penicilina

Desde el descubrimiento en 1926 de la penicilina por Alexander Fleming, se marcó un antes y un después en la historia de la industria de los bioprocesos al ser uno de los primeros productos biotecnológicos de mayor impacto en la salud global y el primero en ser producido a escala industrial [18]. La producción actual de la penicilina industrial (bencilpenicilina) se realiza mediante el cultivo del hongo *Penicillium chrysogenum* dentro medios de cultivo líquidos en biorreactores de tanque agitado y con aireación [19].

El modelo empleado para este caso de estudio describe la operación semi-lote de un biorreactor de tanque agitado para la producción de penicilina mediante *Penicillium chrysogenum*. El modelo contempla cuatro ecuaciones diferenciales no lineales. Es un modelo no segregado, no estructurado que contempla tres modelos cinéticos para el crecimiento, consumo y producción [8].

$$\frac{dx}{dt} = \mu x - \frac{F}{V}x \quad (1)$$

$$\frac{ds}{dt} = -\sigma x + \frac{F}{V}s_f - \frac{F}{V}s \quad (2)$$

$$\frac{dp}{dt} = \pi x - kp - \frac{F}{V}p \quad (3)$$

$$\frac{dV}{dt} = F \quad (4)$$

Donde,  $x$  es la concentración de biomasa,  $s$  es la concentración de sustrato siendo glucosa para este caso de estudio,  $p$  la concentración de penicilina,  $V$  es el volumen del medio,  $F$  es el flujo volumétrico de alimentación,  $s_f$  la concentración de sustrato en el flujo de alimentación,  $k$  es la constante de tasa de hidrólisis de penicilina,  $\mu$  es la rapidez específica de crecimiento celular,  $\pi$  es la rapidez específica de síntesis de producto y  $\sigma$  la rapidez específica de consumo de sustrato. Los modelos cinéticos que se muestran en las Ec. (18, 19 y 20) representan de forma significativa los datos y cultivos experimentales que se observan comúnmente el proceso para la producción de penicilina [8].

$$\mu = \frac{0.11s}{(0.006x+s)} \quad (5)$$

$$\pi = \frac{0.004s}{(0.0001+s+10s^2)} \quad (6)$$

$$\sigma = \frac{\mu}{0.47} + \frac{\pi}{1.2} + 0.029 \quad (7)$$

Algunas otras consideraciones que contempla el modelo son:

- Se considera que no hay un déficit en el suministro y requerimientos de oxígeno del hongo.
- El crecimiento del micelio está limitado a una sola fuente de carbono (Glucosa).
- Toda la biomasa es capaz de sintetizar penicilina.
- La formación de producto es inhibida por la presencia de sustrato.
- El aumento en la concentración de biomasa disminuye la velocidad de crecimiento del hongo.
- Los coeficientes de mantenimiento del microorganismo se mantienen constantes.





Existe una amplia variedad de objetivos de control que es deseable obtener mediante un cultivo semi-lote, desde maximizar la concentración de biomasa, el rendimiento, la productividad o alguna otra concentración, hasta minimizar la formación de algún subproducto o algún inhibidor [20].

Es de especial interés en esta clase de procesos el control y optimización de distintas variables que favorezcan las condiciones óptimas para la formación de la penicilina, siendo esta un producto no asociado al crecimiento del hongo.

## 2.2. Optimización dinámica

Existe una amplia variedad de objetivos de control que es deseable obtener mediante un cultivo semi-lote, desde maximizar la concentración de biomasa, el rendimiento, la productividad o alguna otra concentración, hasta minimizar la formación de algún subproducto. Por otro lado, en la mayor parte de los sistemas de control de bioprocesos semi-lote, la variable a manipular consiste en el flujo de alimentación. El flujo de entrada es una variable sensible que afecta a muchas otras variables de manera directa e indirecta. La variación del volumen del sistema, así como en la composición en la alimentación, afecta la concentración de los componentes en el biorreactor de tal forma que modifica las velocidades de crecimiento, consumo o producción del microorganismo [20].

Este caso de estudio plantea la maximización numérica de la concentración de penicilina en la simulación de un cultivo semi-lote durante 125 h de operación. El problema de optimización dinámica para el caso de estudio que se discute en este trabajo se define como:

$$\max_{u(t)} p(t) \quad (8)$$

$$\frac{dX(t)}{dt} = f(X(t), u(t)) \quad (9)$$

$$X(t_0) = X_0 \quad (10)$$

$$X(t) \geq 0 \quad (11)$$

$$u(t)^L \leq u(t) \leq u(t)^U \quad (12)$$

Donde  $X$  es el vector de los estados o variables del sistema,  $u$  es el vector de las variables de control,  $p$  es la concentración de penicilina,  $u^L$ ,  $u^U$  son los límites inferiores y superiores de la variable de control  $u$ .

## 2.3. Control por compensación de error de modelado (MEC)

El sistema de control MEC emplea un modelo del sistema a controlar y compensa el error asociado a las incertidumbres paramétricas y estructurales del modelo del proceso [16]. Contemplando un modelo general como en la Ec. (13) y asumiendo que el término  $f(x,y)$  involucra algún tipo de incertidumbre  $\eta$ , se puede reacomodar el modelo como en la Ec. (14),

$$\frac{dy}{dt} = f(x,y) + g(x,y)u \quad (13)$$

$$\frac{dy}{dt} = \eta + g(x,y)u \quad (14)$$

Para la estimación de la incertidumbre  $\eta$ , es posible proponer un observador de estados para obtener una estimación de este mediante la Ec. (15), donde  $\bar{\eta}$  es la estimación de la incertidumbre y  $\tau_e$  es un parámetro de diseño del controlador,

$$\frac{d\bar{\eta}}{dt} = \tau_e^{-1}(\eta - \bar{\eta}) \quad (15)$$

$$W = \tau_e \bar{\eta} - y \quad (16)$$

Es posible reacomodar el estimador para llevarlo a su forma implementable para fines de control en la Ec. (17). De esta forma es posible plantear una entrada de control como la Ec. (18) que cancele los términos no deseados y la cual asigne una dinámica predeterminada que garantice una convergencia suave al valor de referencia deseado.

$$\frac{dW}{dt} = -g(x,y)u - \tau_e^{-1}(W + y) \quad (17)$$

$$u = \frac{1}{g(x,y)} \left[ -\bar{\eta} - \tau_e^{-1}(y - y_{ref}) + \frac{dy_{ref}}{dt} \right] \quad (18)$$

Donde  $y$  es la variable por controlar,  $y_{ref}$  es el valor o perfil de referencia y  $\tau_e$  es la constante de tiempo a lazo cerrado.

## 2.4. Control no lineal de modo predictivo (NMPC)

El control de modo predictivo basado en modelo no lineal (NMPC) es una estrategia de control en la que la entrada de control es determinada en tiempo real en cada instante de tiempo mediante la solución de un problema de optimización dinámica utilizando el actual estado (estimado) como valor inicial [21]. La solución de la optimización brinda un perfil óptimo de la entrada de control dentro de un horizonte de tiempo a futuro y del cual solo la primera parte es implementada hasta que la siguiente parte se encuentre disponible [21].

La ley de control utilizada en el algoritmo del NMPC consiste en la aplicación de un segmento de valores para la variable a manipular “ $u$ ” Ec. (20) definidos en un horizonte de control “ $M$ ” obtenidos mediante la resolución de un problema de





optimización ec. (19) dentro de un horizonte de predicción “p”.

$$\min_{u(t)} \sum_{i=1}^p \|\alpha (y(t_{k+i}) - y_{ref}(t_{k+i}))\|^2 + \sum_{i=1}^M \|\beta \Delta u(t_{k+i-1})\|^2 \quad (19)$$

$$u = \{u_{k+1}, \dots, u_{k+p-1}\} \quad (20)$$

Donde  $\alpha$  y  $\beta$  son las ponderaciones de penalización para los residuos al cuadrado tanto de la variable a controlar como de la señal de entrada respectivamente. El problema de optimización se complementa con las restricciones del modelo del procesos y de la entrada de control y los estados, los cuales por la naturaleza del NMPC se discretizan en  $k$  intervalos de tiempo.

### 3. SIMULACIONES NÚMERICAS

En esta sección se aplican los métodos antes descritos al modelo del caso de estudio. Primero se presenta la solución del problema de optimización dinámica. Posteriormente se define el problema de control. Finalmente se aplican las dos estrategias de control propuestas.

#### 3.1. Resultados de la optimización dinámica

Se realizó la optimización dinámica del modelo matemático para la maximización de la concentración de penicilina ( $p$ ) en la plataforma MATLAB (R2017b) junto con el programa DYNOPT “Ver. 4.3” [22]. Se contempló un tiempo de simulación de 125 h junto con una restricción a la variable de control ( $u$ ) de 0 a 0.1 L. Se utilizaron los valores para los parámetros y valores iniciales propuestos en [8].

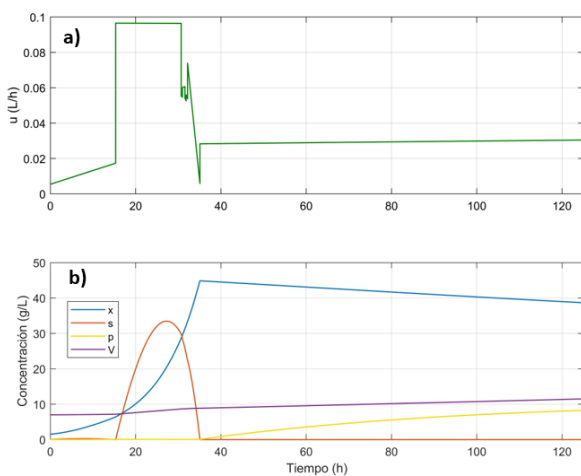


FIGURA 1. Perfil de alimentación óptimo y estados del sistema.

En la gráfica a) de la Figura 1 se muestra el perfil de alimentación óptimo que maximiza la concentración de penicilina para este caso de estudio bajo los parámetros y condiciones establecidas. En las primeras etapas del cultivo la formación de producto es prácticamente nula ya que la utilización del sustrato se emplea principalmente para producción de biomasa y funciones de mantenimiento del hongo. Una vez que la biomasa alcanza un crecimiento máximo, comienza un aumento en la producción de penicilina en respuesta al estrés de la baja concentración del sustrato. En condiciones normales, al final del cultivo comienza la autólisis del micelio y el decaimiento en la producción de penicilina [19].

La optimización dinámica del modelo permite maximizar numéricamente la cantidad total de penicilina producida hasta 95.116 g y una concentración final de 8.271 g, siendo añadidos 4.5 L de medio de cultivo para llegar a un volumen final de 11.5 L.

#### 3.2. Problema de control

Se planteó como objetivo, el seguimiento del perfil óptimo de la concentración de penicilina ( $p$ ) durante la simulación de la operación de un biorreactor semi-lote a través del ajuste del flujo de alimentación. Los elementos principales del sistema de control son los siguientes:

- Variable a controlar: Conc. de penicilina ( $y = p$ ).
- Variable a manipular: Flujo de alimentación ( $F = u$ ).
- Valor de referencia: Perfil óptimo de conc. de penicilina ( $y_{ref}(t)$ ).
- Restricciones de la entrada de control: de 0 a 0.1 L.

#### 3.3. Resultados del control MEC

La ley de control se desarrolló de acuerdo con lo establecido en la sección 2.2 de este trabajo para obtener las siguientes Ecs.:

$$\frac{dw}{dt} = \left(\frac{y}{v}\right)u - \tau_e^{-1}[W + y] \quad (21)$$

$$\bar{\eta} = \tau_e^{-1}(w + y) \quad (22)$$

$$u = \frac{v}{y} \left[ \bar{\eta} + \tau_c^{-1}e(t) - \frac{dy_{ref}}{dt} \right] \quad (23)$$

La simulación del controlador MEC se realizó en el programa MATLAB, esto mediante la resolución del modelo original Ecs. (14, 15, 16 y 17) más un estado agregado que representa el observador reducido Ec. (21), junto con la ley de control Ec. (23) y la Ec. (22).

En la Figura 2 se muestra el resultado de la implementación numérica del controlador MEC. De manera general el





controlador es capaz de asegurar un buen seguimiento de la variable a controlar (azul) hacia el perfil de referencia deseado (rojo).

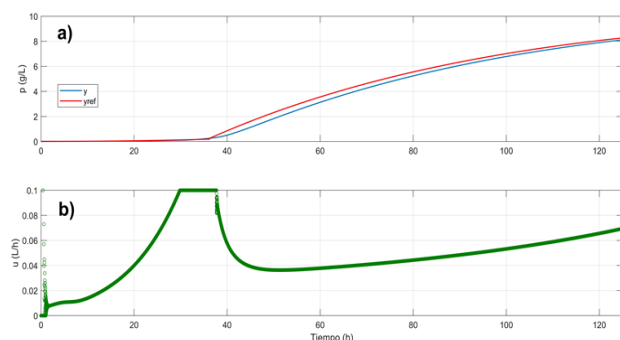


FIGURA 2. Simulación del control MEC.

### 3.4. Resultados del NMPC

La simulación numérica del controlador aplicado al modelo se realizó en la plataforma MATLAB (R2017b) usando el método descrito por Piceno-Díaz et al [23]. Los valores para los principales parámetros de sintonizado del controlador se fijaron de acuerdo con una comparación de resultados entre varias simulaciones y eligiendo el conjunto de valores que mejor ajustaron al perfil óptimo de referencia deseado:

$$p = 2, \quad M = 1, \quad \alpha = 55, \quad \beta = 1$$

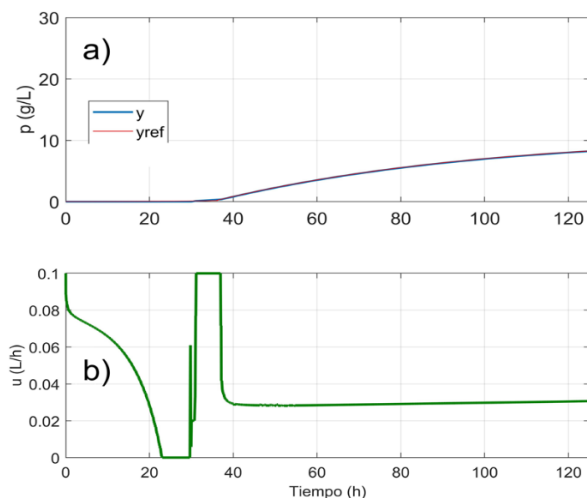


FIGURA 3. Simulación del control NMPC.

En la gráfica superior de la Figura 3 se muestra la comparación entre el perfil de referencia “ $y_{ref}(t)$ ” (Rojo) y el perfil resultante “ $y$ ” (Azul) a través de la implementación del control NMPC. El control NMPC cumple satisfactoriamente con el objetivo

del problema de control de seguimiento hacia el valor de referencia durante todo el tiempo del proceso, siendo indistinguibles de manera gráfica ambos perfiles.

En la Figura 4 se muestran los estados del sistema ( $x$ ,  $s$ ,  $p$ ,  $V$ ) bajo la implementación del control NMPC. Es posible observar los cambios en las concentraciones de sustrato y como es que al alcanzar niveles cercanos a cero es cuando inicia la producción de penicilina.

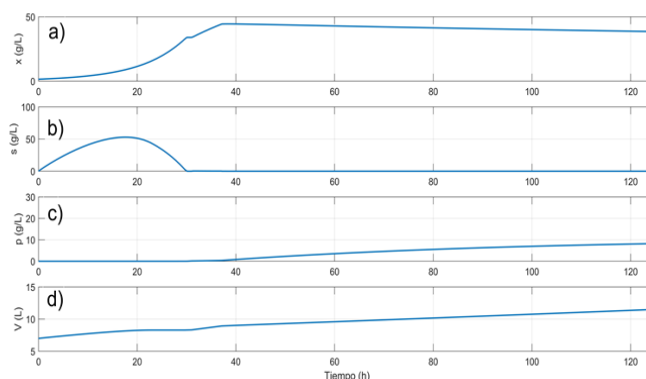


FIGURA 4. Estados del sistema bajo el control NMPC.

Al comparar los diferentes perfiles que se obtienen por medio de la optimización dinámica, el control MEC, y el NMPC se observan diferencias en el ajuste de la dilución. El ajuste menos agresivo es el generado por el control MEC. Una ventaja adicional del esquema de control MEC es que solo hace uso de la medición de la variable a controlar, el perfil deseado, y los parámetros del controlador que se eligen en forma simple. El NMPC requiere la medición o estimación de todas las variables del sistema, además de una mayor demanda computacional.

## 4. CONCLUSIONES

Los bioprocesos semi-lote se usan en muchas aplicaciones de interés académico e industrial. Debido a la naturaleza dinámica en el modo de operación de los bioprocesos semi-lote, y de tratar con microorganismos, estos se encuentran sujetos a fluctuaciones y perturbaciones ambientales que afectan su operación por lo que es necesario garantizar su operación en las condiciones deseadas. Aunado a esto, la optimización y control basado en modelos de esta clase de bioprocesos presenta dificultades debido a la presencia de incertidumbres asociadas a la simplificación del modelo y a variaciones paramétricas. El presente trabajo aborda el caso de estudio para la producción de penicilina y muestra que a través de técnicas de optimización y métodos de control robusto como compensación de error de modelado (MEC) y







control predictivo basado en modelo (NMPC) es posible maximizar la concentración de producto, así como controlar de manera numérica y mediante simulación la variable objetivo hacia la referencia optima deseada para el problema de control. Es necesario como perspectivas futuras analizar y utilizar la información numérica obtenida en estas simulaciones para proponer e implementar de manera experimental estrategias y mejoras a los controladores en favor de atenuar los efectos producidos por incertidumbres y perturbaciones. Es necesario mantener el desarrollo y búsqueda constante de metodologías que puedan brindar mejoras a los bioprocesos actuales para buscar mejores opciones de acuerdo con las necesidades del mercado.

## REFERENCIAS

- [1]. Doran, P.M. *Bioprocess Engineering Principles*. Amsterdam: Academic Press, 2 edition (2013).
- [2]. Lim, H.C. and Shin, H.S. *Principles and Applications of Semi-batch Bioreactors*, Cambridge University Press, (2013).
- [3]. Bajpai, R.K. and Reuss, M. *Evaluation of feeding strategies in carbon regulated secondary metabolite production through mathematical modelling*. Biotechnology and Bioengineering, Vol. XXIII, Pp. 717-738, (1981).
- [4]. Johnson, A. *The control of fed-batch fermentation processes: a survey*. Automatica, 23(6), 691-705 (1987).
- [5]. Lee, J., Lee, S.Y., Park, S., and Middelberg, A.P. *Control of fed-batch fermentations*. Biotechnology Advances, 17(1), 29-48 (1999).
- [6]. Mears, L., Stocks, S.M., Sin, G. and Gernaey, K.V. *A review of control strategies for manipulating the feed rate in fed-batch fermentation processes*. Journal of Biotechnology, 245, 34-46, (2017).
- [7]. Bošković, J.D., and Narendra, K.S. *Comparison of linear, nonlinear and neural-network-based adaptive controllers for a class of fed-batch fermentation processes*. Automatica, 31(6), 817-840 (1995).
- [8]. Lim H C, Tayeb Y J, Modak J M, and Bonte P, *Computational algorithms for optimal feed rates for a class of fed-batch fermentation: Numerical results for penicillin and cell mass production*, Biotechnology and Bioengineering, 28(9), 1408–1420, (1986).
- [9]. Ashoori, A., Moshiri, B., Khaki-Sedigh, A., and Bakhtiari, M.R. *Optimal control of a nonlinear fed-batch fermentation process using model predictive approach*. Journal of Process Control, 19(7), 1162-1173, (2009).
- [10]. Picó-Marco, E., Picó, J., and De Battista, H. *Sliding mode scheme for adaptive specific growth rate control in biotechnological fed-batch processes*. International Journal of Control, 78(2), 128-141 (2005).
- [11]. Ban Impe, J.F., and Bastin, G. *Optimal adaptive control of fed-batch fermentation processes*. Control Engineering Practice, 3(7), 939-954, (1995).
- [12]. Karakuzu, C., Türker, M., and Öztürk, S. *Modelling, on-line state estimation and fuzzy control of production scale fed-batch baker's yeast fermentation*. Control Engineering Practice, 14(8), 959-974, (2006).
- [13]. Xiong, Z., and Zhang, J. *Neural network model-based on-line re-optimisation control of fed-batch processes using a modified iterative dynamic programming algorithm*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 44(4), 477-484, (2005).
- [14]. Zhang, H., and Lennox, B. *Integrated condition monitoring and control of fed-batch fermentation processes*. Journal of Process Control, 14(1), 41-50 (2004).
- [15]. Lauri, D., Lennox, B., and Camacho, J. *Model predictive control for batch processes: ensuring validity of predictions*. Journal of Process Control, 24(1), 239-249 (2014).
- [16]. Alvarez-Ramirez, J., and Alvarez, J. *Robust temperature control for batch chemical reactors*. Chemical Engineering Science, 60(24), 7108-7120 (2005).
- [17]. Johansen, C.L., Christensen, L.H., Nielsen, J., Villadsen, J. *Monitoring and control of fed-batch penicillin fermentation*. Computers & Chemical engineering, 16, S297-S304 (1992).
- [18]. Sunil, P., Tauseef, A., Sagar, A., Bikash, R. and Bipin, S. *Penicillin production and history: An overview*, International Journal of Microbiology and Allied Sciences, 1(2):103-108, (2014).
- [19]. Rees, W.D. *Penicillin production*, Frontiers in microbiology. 3(5):215, (2012).
- [20]. Rocha, M., Mendes, R., Rocha, O., Rocha, I., and Ferreira, E.C. *Optimization of fed-batch fermentation processes with bio-inspired algorithms*. Expert Systems with Applications, 41(5), 2186-2195 (2014).
- [21]. Allgower, F., Badgwell, T.A., Qin, J.S., Rawlings, J.B., and Wright, S.J. *Nonlinear predictive control and moving horizon estimation- An introductory overview*. In P. M. Frank, editor, Advances in





- control, Springer Highlights of ECC99, pages 391-449, (1999).
- [22]. Cizniar, M., Fikar, M., and Latifi, M.A. *MATLAB DYNAMIC OPTimisation Code (DYNOPT): USER'S GUIDE*. Version 4.3, (2018).
- [23]. Piceno-Díaz, E.R., Ricardez-Sandoval, L.A., Gutierrez-Limon, M.A., Méndez-Acosta, H.O., and Puebla, H. *Robust nonlinear model predictive control for two-stage anaerobic digesters*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 59(52), 22559-22572 (2020).





## Catalizadores ácidos para la obtención de hidrocarburo reducido en azufre

ANA KARINA MEDINA-MENDOZA <sup>1</sup>, JOSÉ ANTONIO COLÍN-LUNA <sup>2</sup>, ISAÍAS HERNÁNDEZ-PÉREZ <sup>1</sup>, RAÚL SUAREZ PARRA<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Azcapotzalco - Departamento de Ciencias Básicas, <sup>2</sup> Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana, Av. San Pablo 180 Col. Reynosa Tamaulipas Aze. CDMX, 02200, México.;  
<sup>3</sup> Instituto en Energía Renovables Departamento de Materiales Solares, Universidad Autónoma de México, Prov. Xochicalco S/N Col. Centro, Temixco, Morelos, México.

Autor de Correspondencia: Ana Karina Medina Mendoza (e-mail: amedina@azc.uam.mx).

**RESUMEN** La necesidad de producir combustibles de bajo contenido de azufre (<15 ppm) requiere el empleo de nuevas estrategias de desulfuración capaces de reducir o eliminar completamente el azufre de los combustibles fósiles. La desulfuración oxidativa selectiva (DOS) es un proceso que consiste en convertir por oxidación los compuestos tiofénicos o benzotiofénicos a sus respectivos sulfoxidos y posteriormente sulfonas, las cuales siendo solubles en soluciones polares se pueden remover fácilmente por extracción. En el presente trabajo, se propone el empleo del sistema heteropoliácidos (HPA) tipo Keggin sobre  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a diferentes relaciones HPA en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y acetonitrilo bajo condiciones de operación moderadas (presión atm y 60 °C). Los catalizadores sintetizados se evaluaron en la reacción de desulfuración oxidativa de didenzotiofeno. Los catalizadores fueron sintetizados por el método de impregnación por exceso de solución, y caracterizados por DRX, Uv-vis, FTIR, Espectroscopia Raman, Espectroscopia de masas y análisis térmico. Los catalizadores soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentaron la menor actividad (~60 %) en comparación con los catalizadores soportados en  $\text{TiO}_2$  (80%), la baja actividad fue relacionada con la pérdida de la cristalinidad del soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**PALABRAS CLAVE:** Heteropoliácidos, desulfuración oxidativa selectiva, óxido de Titanio.

requerimientos de contenido de oxígeno, presión de vapor, contenido de benceno, número de octano y cetano entre otros, no satisface los requerimientos de cero contenidos de azufre, por lo cual se requiere incrementar la eficiencia de las tecnologías de desulfuración como punto clave para alcanzar las expectativas. Con este propósito se ha estudiado la actividad catalítica del tungsteno para la formación de sulfonas a partir de tioéteres tanto en catálisis homogénea con un sistema de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  y  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  [2], como con catalizadores de  $\text{WO}_3$  soportados en  $\text{SiO}_2$  [3], lo que lo hace ideal para catalizar el proceso de DOS.

Otras de las mejorar en la actividad de los catalizadores de DOS es el empleo de soportes catalíticos como la  $\gamma$ -alúmina y la titanía (anatasa), obteniéndose catalizadores más activos soportados en titanía que sobre alúmina. Debido principalmente a que la Titanía es una fase activa para la DOS [4]. El uso de un soporte mixto de alúmina y titanía es una buena alternativa para incrementar la actividad de los catalizadores soportados en alúmina e incrementar el área específica de los soportados en titanía. La composición y las propiedades del soporte determinan las especies de W presentes en la superficie. Especies tetraédricas de W están presentes sobre alúmina, mientras que especies octaédricas de W están presentes en el soporte mixto [5]. Por lo que la estructura, la dispersión y la reducibilidad de la fase activa dependen de la carga de W y de la temperatura de calcinación y por lo tanto, se espera que al cambiar estas características la actividad catalítica sea modificada.

### 1. INTRODUCCIÓN

En México como en varios otros países se han modificado las normas ambientales y se han restringido los contenidos máximos de azufre en las gasolinas y el diésel a menos de 10 ppm [1]. Esto implica el requerimiento para las refinerías de un ultra bajo contenido de azufre. Aunque el proceso convencional de hidrodesulfuración (HDS) proporciona los

### 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 2.1. Síntesis de materiales

Los soportes utilizados de óxido de aluminio y dióxido de titanio fueron soportes comerciales, catapal B y Degussa P-25, respectivamente. La impregnación de los HPA



( $\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40} \cdot 48\text{H}_2\text{O}$  (MPA) y  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (TPA)) se llevó a cabo por el método de impregnación por exceso de solución, a diferentes concentraciones de HPA (3, 5 y 7%). Los materiales obtenidos se calcinaron a  $380^\circ\text{C}$  por 4 h a una rampa de  $5^\circ/\text{min}$  en presencia de aire ( $10 \text{ ml/min}$ ).

## 2.2. Caracterización

Los sólidos obtenidos fueron caracterizados mediante, ATD, ATG (DTG-60 SHIMADZU) desde temperatura ambiente hasta  $500^\circ\text{C}$  y una rapidez de calentamiento de  $2^\circ\text{C/min}$ , DRX (Difractómetro Philips X'pert), espectrofotometría UV-vis (Varian CARY 1G, equipado con esfera para RD), así como espectroscopia FTIR (RTA Nicolet 750) en el modo de transmitancia y una resolución de  $1\text{cm}^{-1}$ .

## 2.3. Evaluación catalítica

Los catalizadores fueron evaluados en un reactor intermitente de 200 ml, equipado con agitación magnética y refrigerante de inmersión, la temperatura se mantuvo constante haciendo circular una solución de agua-etilenglicol a través de la doble pared del reactor. La oxidación selectiva de DBT se llevó a cabo a  $40^\circ\text{C}$ , 0.77 atm y 1200 rpm, empleando 0.1 g de catalizador, 100 ml de acetonitrilo y 0.5 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la concentración de DBT fue variada de 920 ppm.

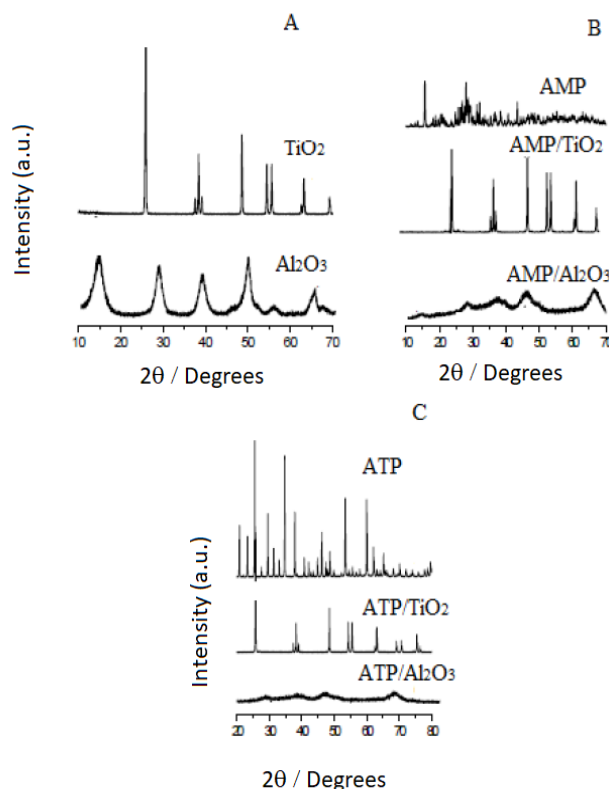
Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía de gases (HP 5890 Plus, equipado con DIF, columna capilar HP-5 de  $30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$ ); su estructura y composición fue confirmada mediante espectroscopia de masas (Agilent 6890 Serie II Plus, provisto con detector de masas 5973, columna HP 5 MS de  $60 \text{ m} \times 0.25 \mu\text{m} \times 0.25 \text{ mm}$ , operando en el modo de ionización química, como gas de ionización se empleó  $\text{CH}_4$  y He como gas de arrastre). La descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  fue monitoreada por la evolución de  $\text{O}_2$  mediante un sistema volumétrico conectado en línea.

Se emplearon cinco modelos matemáticos para realizar el estudio cinético, dos del tipo ley de potencias (para  $n=1$  y  $n \neq 1$ ) así como un modelo que presenta resistencias (pseudo primer orden), además de los modelos Langmuir-Hinshelwood y Eley-Riedel.

## 3. RESULTADOS

Los resultados de DRX para los soportes (Figura 1A muestran la presencia de las correspondientes fases cristalinas para los oxihidróxidos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ . Después de la incorporación de las fases activas y del tratamiento térmico a  $380^\circ\text{C}$ , no se encontraron evidencias de AMP o ATP, lo anterior puede ser debido a la baja concentración de los mismos en el catalizador o bien a la presencia de

pequeños cristales altamente dispersos. Sin embargo, se encontró, que la estructura correspondiente al  $\text{TiO}_2$  se conserva, pero hay una disminución significativa en la cristalinidad de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como se puede apreciar en la Figura 1B. La disminución de la cristalinidad de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se puede atribuir a la elevada acidez del medio ( $\text{pH}=1-3$ ) promovida por el HPA y por la deshidratación ácida provocada durante el tratamiento térmico.



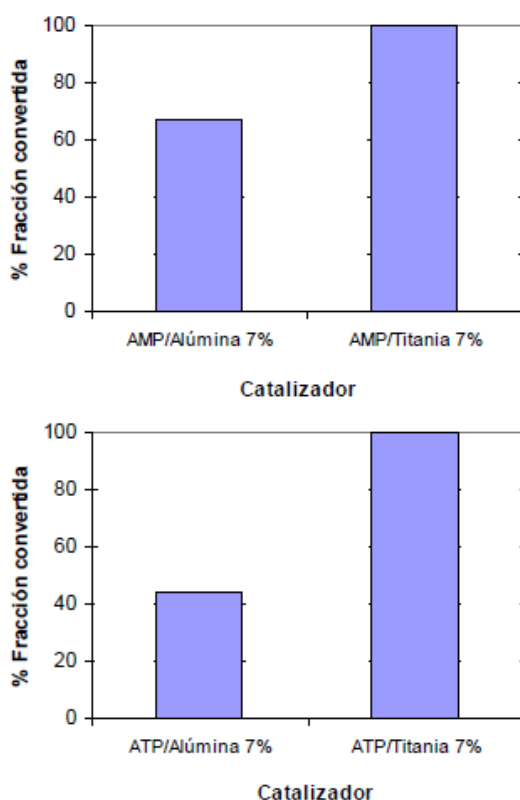
**FIGURA 1.** DRX de soportes (A); Catalizadores a base de AMP soportados (B) y Catalizadores a base ATP soportados (C).

Para todos los catalizadores, los espectros FTIR muestran la presencia de bandas a  $1064$  y  $1081 \text{ cm}^{-1}$  para AMP y ATP respectivamente, estas vibraciones son comunes para el enlace P-O de los heteropolíácidos, de igual forma se encontraron bandas de menor intensidad a  $962$  y  $982 \text{ cm}^{-1}$  aprox, las cuales fueron asociadas a especies bidentadas de la vibración  $\text{M}=\text{O}$  y  $\text{W}=\text{O}$ , sugieren que los oxígenos terminales  $\text{W}=\text{O}$  o  $\text{Mo}=\text{O}$  de los HPA se encuentra en la superficie. Los modos vibracionales para los enlaces  $\text{Mo}-\text{O}-\text{M}$  y  $\text{W}-\text{O}-\text{M}$  (en donde  $\text{M}=\text{Ti}$  o  $\text{Al}$ ) fueron desplazadas hasta  $787$  y  $793 \text{ cm}^{-1}$ , estas últimas señales se encuentran traslapadas con vibraciones de tensión  $\text{M}-\text{O}-\text{M}$  correspondientes a los soportes. Finalmente,

las señales a 869 y 888  $\text{cm}^{-1}$  fueron asignadas a especies superficiales poliméricas de Mo-O-Mo y W-O-W.

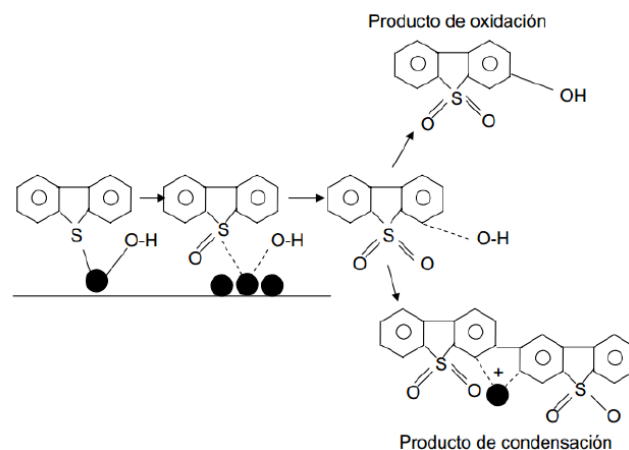
Los resultados de evaluación catalítica muestran, que los soportes por sí solos no son activos. De la Figura 2, se observa que la menor actividad la presentan los catalizadores soportados en alúmina, independientemente del tipo de HPA empleado; mientras que los catalizadores soportados en titania

presenta conversiones cercanas al 100%, esta tendencia se observa en todo el rango de concentraciones de HPA. La baja actividad de los catalizadores soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se relaciona con la baja cristalinidad observada por DRX.



**FIGURA 2.** Análisis comparativo de la actividad catalítica de AMP y ATP durante la oxidación de DBT a 50 °C,  $(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = m_c = 50 \text{ mg}$ ,  $t_r = 40 \text{ min}$ .

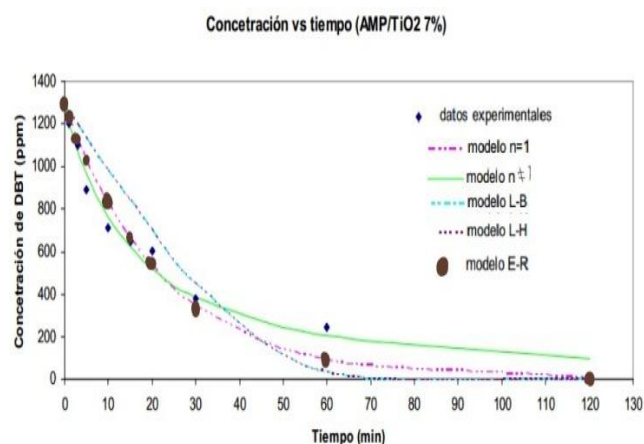
Asimismo, de los análisis de los productos de reacción por medio de espectrometría de masas se ha encontrado, que para los catalizadores soportados titania y alúmina los productos



**FIGURA 3.** Mecanismo propuesto para los catalizadores soportados en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

principales son  $12\text{H}_8\text{SO}_2$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{SO}$ ,  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_6$ , lo anterior se puede explicar con base en la distribución de los sitios activos, en donde se sugiere que como los catalizadores de titania presentan área específica superficial cercanas a los 90  $\text{m}^2/\text{g}$  y se tiene un menor número de sitios activos, mientras que en la alúmina se pueden encontrar un mayor número de sitios adyacentes y con mayor acidez, por lo que es posible la formación de compuestos de condensación (polisulfonas) con una mayor masa molecular.

Por otro lado, se propusieron cinco modelos matemáticos para poder modelar el comportamiento de la reacción de oxidación del DBT, los modelos fueron: ley de potencias con  $n=$  y  $n \neq 1$ , modelo Lineweaver-Burke (L-B), Langmuir-Hinshelwood (L-H) y Eley-Riedel (E-R). En la figura 4 se muestran los ajustes de los modelos del catalizador AMP/ $\text{TiO}_2$  al 7%.



**FIGURA 4.** Mecanismo propuesto para los catalizadores soportados en  $\text{TiO}_2$





De acuerdo con los resultados de la figura 4, la actividad catalítica puede ser descrita por un modelo tipo ley de potencias con  $n=1$ ,  $n \neq 1$  Eley-Riedel con buena aproximación.

## 6. CONCLUSIONES

Todos los catalizadores soportados presentan actividad catalítica durante la oxidación de DBT. Es posible reducir de 900 a 20 ppm de DBT en forma selectivamente. Las sulfonas obtenidas pueden ser removidas de una corriente de diésel por extracción, lo cual reduciría enormemente las emisiones de SOx a la atmósfera. La oxidación de DBT en presencia de catalizadores a base de HPA y peróxido de hidrógeno resulta una alternativa viable para la desulfuración de combustibles fósiles en condiciones moderadas de operación, lo cual tiene como principales ventajas un ahorro de energía y en gastos de operación inversión.

## REFERENCIAS

- [1]. SEMARNAT (2006). Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. *Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental*. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Diario Oficial de la Federación. 30 de enero de 2006.
- [2]. Al-Shahrani F., Xiao T., Llewellyn S., Barri S., Jiang Z., Shi H., Martinie G. and Green M., *Desulfurization of diesel via the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of aromaticsulfides to sulfones using a tungstate catalyst*. Appl. Catal. B: Env. 73, 311, (2007). ISSN: 0926-3373
- [3]. Li X., Zhu H., Wang A, Wang Y. and Chen Y. *Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene over Tungsten Oxides Supported on SiO<sub>2</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Chem. Lett. 42, 8 (2013). ISSN: 1348-0715.
- [4]. Cedeño L., Ramos M., Méndez M., Ramírez J., *Desulfuración oxidativa de dibenzotiofenos con catalizadores de tungsteno soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>*. Catal. Today 172, 189 (2015). ISSN 0920-5861.
- [5]. Álvarez-Amparán M. A. and Cedeño-Caero L. *Análisis y relevancia de los procesos catalíticos para la remoción de azufre en los combustibles fósiles*. Mundo Nano 14(26), 1e-21e, (2021). doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2021.26.69633



**Ana Karina Medina Mendoza.** Profesor-Investigador de Tiempo Completo en el Departamento de Ciencias Básica en la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) unidad Azcapotzalco. Doctora en Ciencias e Ingeniería de Materiales con especialidad en Química de Materiales. Estudio realizado de 2008 al 2013 con el tema “Estudio de la dispersión de nanopartículas Pt (Pd) en soportes mesoporosos para reacciones de hidrotratamiento”. Trabajo realizado en UAM-Azcapotzalco en colaboración con el Instituto del Petróleo. De enero del 2014 a diciembre del 2015 realice una estancia posdoctoral en el Instituto Mexicano de Petróleo con el tema “Desarrollo de catalizadores de hidrotratamiento a base de NiMo sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mesoporosa”. Mis intereses se enfocan en el desarrollo de materiales nanoestructurados empleados como catalizador para la reducción de precursores de contaminantes en combustibles fósiles, así como el empleo de estos materiales en la obtención de biodiesel y la transformación catalítica de lignina a productos de valor agregado.

Soy autora de diez artículos internacionales con arbitraje, más de 5 artículos nacionales también con arbitraje y más de 40 trabajos en extenso, y además de dos patentes aceptadas.





## Producción de biocombustibles a partir de la hidrodesoxigenación de eugenol: un análisis termodinámico

E. G. ZAMORA-RODEA<sup>1</sup>, J. A. SORIA MIRATALLA<sup>1</sup>, M.F. MARÍN ROJAS<sup>1</sup>, A. K. MEDINA MENDOZA<sup>2</sup>, C.E. RAMÍREZ CASTELÁN<sup>1</sup>, C.R. TAPIA-MEDINA<sup>1</sup>, S. NÚÑEZ CORREA<sup>3</sup>, J.A. COLÍN-LUNA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Energía, CDMX, 02200, México.

<sup>2</sup>Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, CDMX, 02200, México.

<sup>3</sup>Universidad de Veracruz, Campus Coatzacoalcos, Facultad de Ciencias Químicas, Veracruz, México.

Autor de Correspondencia: E.G. Zamora-Rodea (al2171800330@azc.uam.mx).

**RESUMEN** En este trabajo se determinaron las condiciones de presión y temperatura para las reacciones de hidrodesoxigenación de eugenol como molécula modelo de bio-aceite mediante los multiplicadores de Lagrange empleando SOLVER en Excel® y utilizando la base de datos termodinámicos de ASPEN PLUS® V8.8. Se calcularon las fracciones mol al equilibrio de la hidrodesoxigenación de eugenol a 3 MPa de presión de H<sub>2</sub> y 573 K, partiendo de rutas de reacción propuestas en la literatura. Los resultados arrojaron que en rangos de temperatura mayores a 473 K se ven favorecidas especies insaturadas, mientras que por debajo de esta temperatura se favorece la presencia de especies saturadas.

**PALABRAS CLAVE:** biocombustibles, bioaceite, hidrodesoxigenación, eugenol, multiplicadores de Lagrange

inestabilidad térmica, alta viscosidad y corrosividad [2 - 3]. Por lo que los compuestos derivados de la lignina son demasiado complejos para ser utilizados como combustible líquido y requieren mejoramiento [4]. Se ha propuesto la hidrodesoxigenación (HDO) para mejorar la calidad del producto líquido. El mejoramiento del bio-aceite se puede alcanzar a través de dos etapas, en la primera etapa, el bio-aceite es puesto en contacto con H<sub>2</sub>, en presencia de un catalizador heterogéneo bifuncional en condiciones de presión entre 2.0 – 8.0 MPa y temperaturas entre 523 - 773 K, con la finalidad de remover el oxígeno presente. En la segunda etapa, a altas temperaturas se emplea un catalizador para obtener producto hidrocrackeado e isomerado bajo condiciones de hidrogenación. Los estudios de HDO suelen emplear compuestos modelo como fenol, Anisol, eugenol (EUG) y guayacol para simular el bioaceite, considerando esas moléculas las más representativas. En el presente trabajo se calculó las condiciones óptimas para alcanzar el equilibrio en la reacción de HDO de EUG como molécula modelo del bio-aceite empleando el método de multiplicadores de Lagrange utilizando SOLVER de Excel®.

### 1. INTRODUCCIÓN

Desde un enfoque ecológico y sostenible, surge la necesidad por la búsqueda de fuentes energéticas renovables. La biomasa lignocelulósica (BL) ha mostrado ser una fuente atractiva, por ser abundante, económica y renovable, para la obtención de biocombustibles además de productos de alto valor agregado. Sin embargo, los aceites de pirólisis o bio-aceites abarcan más de 400 compuestos, entre los principales se encuentran: ésteres, alcoholes, cetonas, furanos, fenoles, guayacoles (eugenol, 4-metil guayacol), siringoles, etc [1] y se caracterizan por una baja densidad energética,

### 2. METODOLOGÍA

#### 2.1 Análisis termodinámico empleando ASPEN PLUS® V8.8

El equilibrio termodinámico del HDO de EUG se calculó mediante dos enfoques utilizando ASPEN PLUS® V8.8 [2-3, 5-7]; el método de las constantes de equilibrio y el de la minimización de la energía libre de Gibbs, ambos aplicados a condiciones isotérmicas utilizando Peng-Robinson (PR) como ecuación de estado para resolver el módulo "Gibbs Reactor", contenido en terminología de ASPEN PLUS®. La entalpía





( $\Delta H_f^0$ ) y la energía libre de Gibbs ( $\Delta G_f^0$ ) se calcularon a condiciones estándar, a partir de la entalpía de formación estándar ( $\Delta H_f^0$ ) y la energía libre de Gibbs de formación ( $\Delta G_f^0$ ) empleando la base de datos incluida en ASPEN PLUS® V8.8 [4-6].

## 2.2 Análisis termodinámico empleando el método de los multiplicadores de Lagrange

En este trabajo se empleó el método de los multiplicadores de Lagrange para realizar la minimización de la energía libre de Gibbs total y calcular las fracciones mol al equilibrio, este método es también conocido como no estequiométrico y se puede aplicar a reacciones múltiples no importando el tipo de reacción [7]. La relación entre la energía libre de Gibbs ( $G$ ),  $T$ ,  $P$  y el número de moles ( $n_i$ ) viene dada por la Ec. (1). Para una sola fase gaseosa con  $T$  y  $P$  especificadas, la  $G$  depende del número de moles de las especies involucradas.

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (1)$$

Donde,  $S$  es la entropía,  $V$  es el volumen y  $\mu$  es el potencial químico de la especie  $i$ .

El objetivo es encontrar el número de moles que minimice la  $G$  sometida a las restricciones impuestas por el balance de materia. Aunque el número de moles de cada especie  $i$  no se conserva en un sistema cerrado, el número total de átomos de cada elemento ( $k$ ) es constante. Este principio está representado por la ecuación (2), donde  $A_k$  es el número total de masa atómica del  $k$ -ésimo elemento en el sistema y  $a_{ik}$  es el número de átomos del  $k$ -ésimo elemento en cada molécula de la especie química  $i$ .

$$\sum_i n_i a_{ik} - A_k = 0; \quad k = 1, 2, \dots, w \quad (2)$$

Si la Ec. (2) se multiplica por un factor  $\lambda_k$  (el multiplicador de Lagrange para el elemento  $k$ ), sumado sobre  $k$  y sumado a la energía total de Gibbs del sistema, se obtiene la función a minimizar ( $F$ ) (Ec. (3)).

$$F = G^t + \sum_k \lambda_k \left( \sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) \quad (3)$$

El mínimo de la Ec. (3) ocurre cuando todas sus derivadas parciales son cero (Ec. (4)).

$$\left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{TP, n_j} = \left( \frac{\partial G^t}{\partial n_i} \right)_{TP, n_j} + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (4)$$

El primer término en el lado derecho de la Ec. (4) es por definición el potencial químico de la especie  $i$  ( $\mu_i$ ) (Ec. (5)).

$$\mu_i = G_i^0 + RT \ln \left( \frac{y_i \hat{\phi}_i P}{f_i^0} \right) \quad (5)$$

Para reacciones que ocurren en fase gaseosa, dado que la fugacidad de un gas ideal es equivalente a su presión, entonces  $f_i^0 = P_0$  para cada especie  $i$ . La fugacidad refleja las no idealidades de la mezcla y es función de la temperatura, la presión y la composición. Después de establecer en cero la energía de Gibbs en estado estándar de la especie  $i$  ( $G_i^0$ ),  $G_i^0$  se vuelve igual al cambio de energía de Gibbs estándar de formación de la especie  $i$  ( $\Delta G_i^0$ ). La expresión general que representa la minimización de la energía de Gibbs total de una especie  $i$  contenida en un sistema con  $N$  especies ahora se puede escribir como:

$$\Delta G_{f,i}^0 + RT \ln \left( \frac{y_i \hat{\phi}_i P}{P^0} \right) + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0; \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (6)$$

Como una aproximación al estudio del equilibrio termodinámico en reacciones de HDO de aceites de pirólisis se tomó como referencia los resultados experimentales reportados por Bomont et al. [3]. La Figura 1 presenta las especies encontradas experimentalmente: dihidroeuogenol (DHE), 4-propil-fenol (4PPL), propil-benceno (PB), 4-propilciclo-hexanol (4PCHL), propil-cliclohexano (PCH), ciclohexano (CH), isopropilciclo-hexano (IPCH), metil-ciclohexano (MCH), 1-metil-3-etil-ciclohexano (METCH) y 1-metil-3-propil-ciclopentano (MPCPN). Además se consideraron los subproductos como: metanol (METOH) y etano. La entalpía estándar ( $\Delta H_{f,i}^0$ ) y la energía libre de Gibbs ( $\Delta G_{f,i}^0$ ) de formación son obtenidas de la base de datos incluida en ASPEN PLUS® V8.8. Para el estudio del efecto de la presión se estimó el coeficiente de fugacidad,  $\hat{\phi}_i$ , mediante la ecuación generalizada de estado virial truncada en el segundo coeficiente, Ec. (7) [6-7].

$$\ln(\hat{\phi}_i) = \frac{P}{RT} \left[ B_{ii} + \frac{1}{2} \sum_k \sum_j y_k y_j (2\delta_{ki} - \delta_{kj}) \right] \quad (7)$$

Donde  $\delta_{ki}$  y  $\delta_{kj}$  son parámetros de interacción y  $B_{ii}$  es el segundo coeficiente virial.



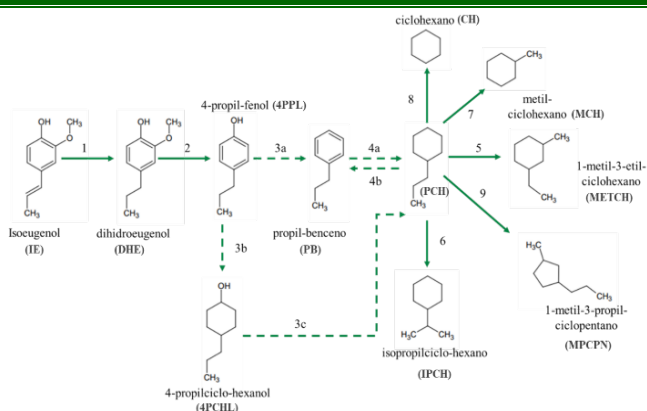


FIGURA 1. Esquema de reacción propuesto por Bomont et al. [3]

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 Análisis termodinámico empleando ASPEN PLUS® V8.8 para la HDO de Eugenol

La Tabla 1 muestra los resultados para el sistema reaccionante mostrado en la Figura 1. La minimización de la energía libre de Gibbs empleando la ruta de reacción reportada por Bomont et al [3] y SOLVER en Excel® predicen que la temperatura de 494 K y la presión de 3.68 MPa de operación donde se favorecen las reacciones 1 - 4, 7 y 8. Dichas reacciones involucran pasos como la hidrogenación del grupo propilo y la del anillo aromático, desmetoxilación, deshidroxilación (reacciones 1 -4) mientras que las reacciones 7 y 8 se favorecería la ruptura C-C en el grupo propilo del CH (reacción 7) y la presencia de propano generado de la desalquilación del anillo hidrogenado.

Por otra parte, el análisis de la  $K_j^0$  a diferentes temperaturas, mostrado en la Figura 2, en la cual indica que en el rango de temperaturas de 493-693 K se favorecen las reacciones 1 - 4, 7 y 8 pero principalmente se favorece al incrementar la temperatura la reacción 3 donde el producto sería el PB. Dentro de las reacciones que termodinámicamente no son factibles se encuentran las reacciones 5 y 6, ver Figura 1, involucran la transformación del PCH. Dichas reacciones involucran la de-etilación y alquilación del PCH formando MPCPN, isomerización formando IPCH. Mientras que para la reacción 9 de PCH a MPCPN es favorecida a partir de los 473 K y se ve favorecida con el aumento en la temperatura.

TABLA 1. Entalpía y energía libre de Gibbs estándar para cada reacción j calculadas empleando el Solver de Excel, Ts = 494 K y Ps = 36.8 bar.

j	$\Delta H_{r,j}^\circ$ [KJ/mol]	$\Delta G_{r,j}^\circ$ [KJ/mol]	$K_j^\circ$	$\Delta G_{r,j}^\Phi$ (Ts) [KJ/mol]	$\Delta G_{r,j}^\Phi$ (Ts) [KJ/mol]
1	-125.7	-87.8	2.45E+15	-63	-48.2
2	-48.6	-55.8	5.85E+09	-60.5	-45.7
3	-65.5	-74	9.03E+12	-79.5	-64.7
4	-199.4	-88	2.57E+15	-14.8	0.0
5	-10.3	-7.7	2.24E+01	-6	8.8
6	-10.3	-2.4	2.68E+00	2.7	17.5
7	-44	-48.7	3.4E+08	-51.8	-37
8	-34.6	-41.8	2.14E+07	-46.6	-31.8
9	16.1	4.4	1.7E-01	-3.3	11.5

Por otro lado, los resultados obtenidos a través de la simulación en el módulo de software “Gibbs Reactor” de ASPEN PLUS® V8.8 para la HDO de EUG son presentados en las Figuras 3 y 4.

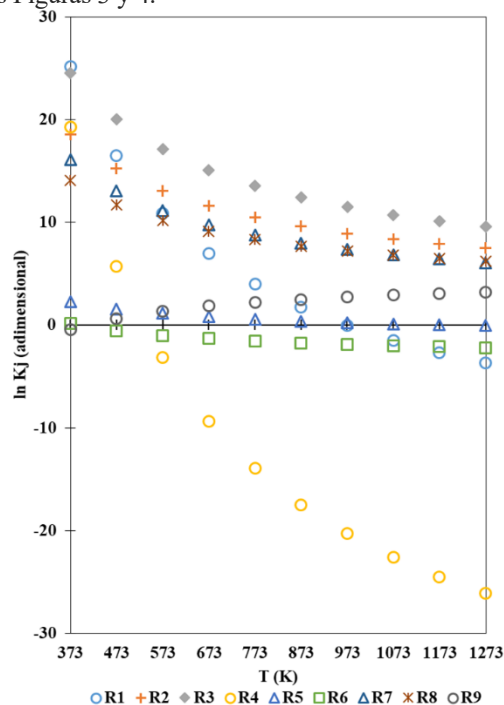
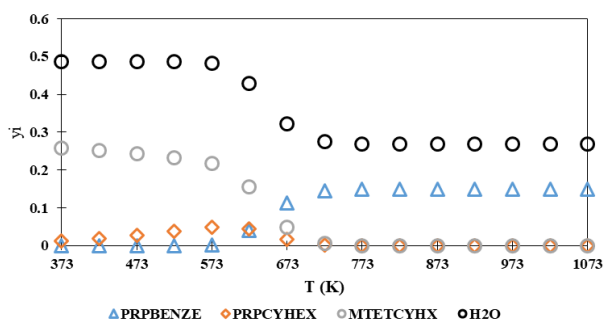


FIGURA 2. Logaritmos naturales de las constantes de equilibrio de diversas reacciones en función de la temperatura.

En la Figura 3 se realizó una simulación para analizar el efecto de la temperatura, en el rango de los 373-1073 K fijando la presión a 3 MPa, esta presión ha sido utilizada en varios trabajos de HDO de EUG [8-9]. Se puede observar en dicha figura las fracciones mol al equilibrio para las siguientes especies: PB, PCH, METCH y H<sub>2</sub>O. En el rango de temperaturas de 373-673 K se puede observar que las principales especies orgánicas obtenidas son el METCH y PCH lo cual es un indicativo de que las reacciones de hidrogenación del anillo aromático son favorecidas a estas condiciones de temperatura. Además, la presencia de METCH

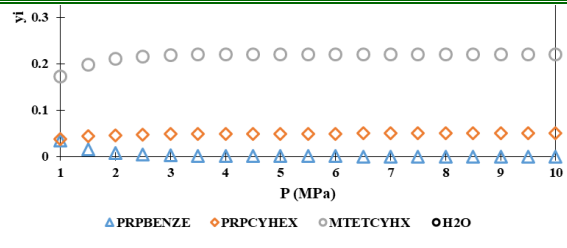


estaría ligada a la descomposición del PCH, suponiendo una eventual ruptura del carbono final del grupo propilo seguida de una alquilación. La baja fracción molar al equilibrio de PCH podría afirmar la degradación a METCH. Esto es consistente con el análisis anterior donde la  $K_{eq}$  de equilibrio de la reacción 5 muestra que puede ser factible en estas condiciones de temperatura. Con respecto a la presencia de  $H_2O$  en el rango de temperatura de los 373-573 K estaría vinculada a la remoción del oxígeno del grupo hidroxilo, lo cual favorece a las reacciones de deshidroxilación.



**FIGURA 3.** Estudio del efecto de la temperatura, en el rango de 373-1073 K a presión constante de 3 MPa.

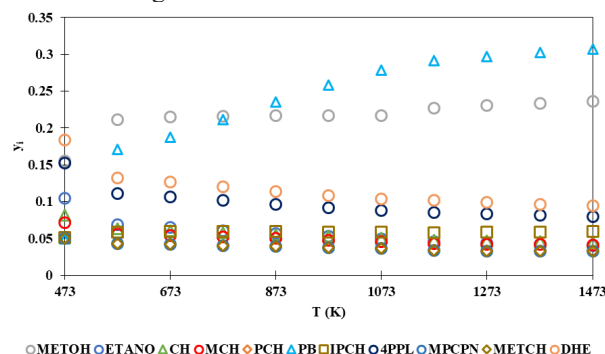
Mientras que, en el rango de temperatura más alto de 673-1073 K se observa que la fracción molar de METCH y PCH decaen mientras que la del PB incrementa conforme la temperatura debido a que las reacciones de hidrogenación son exotérmicas dando así paso a la presencia de compuestos aromáticos desoxigenados, tal es el caso del PB.



**FIGURA 4.** Estudio del efecto de la presión, en el rango de 1-10 MPa a temperatura constante, 573 K.

### 3.2 Resultados del análisis termodinámico empleando el método de los multiplicadores de Lagrange

Las fracciones mol al equilibrio de la HDO de EUG estimadas empleando el método de los multiplicadores de Lagrange a una presión constante de 3 MPa y en el rango de temperatura de 473-1473 K se muestran en la Figura 5. En esta figura se puede observar que las fracciones mol al equilibrio del PB, única especie aromática en el sistema reaccionante, incrementan con la temperatura, en el rango de 873-1473 K. Mientras que en el rango de los 473 a 673 K se favorece la presencia de compuestos hidrogenados (CH, MCH, PCH, IPCH, 4PPL, MPCPN, METCH y DHE). En el mismo rango de temperaturas es claro ver que se favorecen las reacciones de desoxigenación y desmetoxilación, esta última reacción se puede relacionar con la presencia de metanol prácticamente en todo el intervalo de temperatura analizado y al decaimiento de la fracción mol de 4PPL la cual es una especie representante de moléculas oxigenadas.

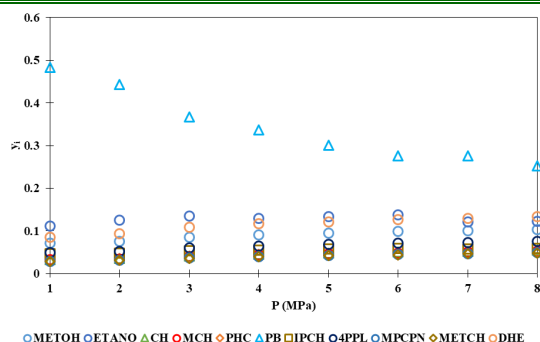


**FIGURA 5.** Fracciones mol al equilibrio de la HDO de EUG a 3 MPa y T 473-1473 K

Por otro lado, la Figura 6, muestra el efecto de la presión a una temperatura de 573 K. De acuerdo con esta figura, se puede observar que las reacciones de HDO de EUG en todo el rango de presiones las fracciones mol de la mayoría de las especies se mantiene prácticamente constante con excepción del PB el cual tiene una tendencia a disminuir a partir de los 2 MPa.







**FIGURA 6.** Fracciones mol al equilibrio de la HDO de EUG a 573 K y P= 1 a 8 MPa

## 4. CONCLUSIONES

Conforme a estos resultados, las reacciones de HDO de EUG se ven favorecidas en el rango de presión 1 - 8 MPa. En contraste con a la temperatura en el cual se notó un mayor efecto, se encontró que para la obtención de productos de aromáticos desoxigenados es conveniente operar a temperaturas mayores a los 673 K. Mientras que las reacciones de desmetoxilación y la deshidratación se pueden llevar a cabo a partir de los 473 K. Por lo tanto las reacciones de HDO se pueden llevar a cabo en condiciones de presión y temperaturas moderadas.

## AGRADECIMIENTOS

El autor Emigdio Gregorio Zamora-Rodea agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) el apoyo para los estudios de posgrado.

## REFERENCIAS

- [1]. Li C, Zhao X, Wang A, Huber G W, Zhang T. *Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels*. Chemicals Reviews. 115, 21, 11559-11624, 2015. 10.1021/acs.chemrev.5b00155.
- [2]. Silva N K G, Marques Ribas R, Souza Monteiro R, Souza Barrozo M A, Reis Soares R. *Thermodynamic equilibrium analysis of the vapor phase hydrodeoxygenation of guaiacol*. Renewable Energy. 2020, 147, 947-956. 10.1016/j.renene.2019.09.059
- [3]. Bomont L, Alda-Onggar M, Fedorov V, Aho A, Peltonen J, Eränen K, Peurla M, Kumar N, Wärnå J, Russo V, Mäki-Arvela P, Grénman H, Lindblad M, Murzin D Y. *Production of Cycloalkanes in Hydrodeoxygenation of Isoleugenol Over Pt- and Ir-Modified Bifunctional Catalysts*. European Journal Inorganic Chemistry. 2841-2854. 2018. 10.1002/ejic.201800391

- [4]. López-Renau L M, García-Pina L, Hernando H, Gómez-Pozuelo G, Botas J A, Serrano D P. *Enhanced bio-oil upgrading in biomass catalytic pyrolysis using KH-ZSM-5 zeolite with acid-base properties*. Biomass Conversion and Biorefinery 2019. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00455-9>
- [5]. Resende K A, de Souza P M, Noronha F B, Hori C.E. *Thermodynamic analysis of phenol hydrodeoxygenation reaction system in gas phase*. Renewable Energy 136, 365-372, 2019. 10.1016/j.renene.2018.12.116
- [6]. De Avila C N, Hori C E, de Assis. *Thermodynamic assessment of hydrogen production and cobalt oxidation susceptibility under ethanol reforming conditions*. Energy 36, 4385-4395, 2011. 10.1016/j.energy.2011.04.004
- [7]. Resende K A, Ávila-Neto C N, Rebelo-Neto R C, Noronha F B, Hori C E. *Thermodynamic analysis and reaction routes of steam reforming of bio-oil aqueous fraction*. Renewable Energy 80, 166-176, 2015. 10.1016/j.renene.2015.01.057
- [8]. Ramaswamy V, Shah P, Lazar K M, Ramaswamy A V. *Synthesis, characterization and catalytic activity of Sn-SBA15 mesoporous molecular sieves*. Catalysis Surveys from Asia 12, 283-309, 2008. 10.1007/s10563-008-9060-6
- [9]. Olces R N, Bettahar M, Petitjean D, Malaman B, Giovannella F, Dufour A. *Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Fe/SiO<sub>2</sub> catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental 115-116, 63-73. 2012. 10.1016/j.apcatb.2011.12.005



**Emigdio Gregorio Zamora Rodea.**

Candidato a Doctor en Ingeniería de Proceso (2019- Actualidad) en la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco (UAM-AZC), CDMX, México. Maestro en Ingeniería de Procesos e Ingeniero Químico en la UAM-AZC en los periodos 2017-2019 y 2010-2016, respectivamente. Los intereses de investigación

incluyen catálisis heterogénea, síntesis de catalizadores, modelamiento cinético, catálisis enzimática, química analítica, equilibrio termodinámico en reacciones químicas y biocombustibles.

Profesor ayudante en el Laboratorio de Análisis de Procesos del Departamento de Energía en la UAM-AZC (2015-2017) desarrollando el





proyecto “Transestrificación de aceites residuales para la obtención de biodiesel utilizando biocatalizadores de enzima inmovilizada en arcilla pilareada” y en la organización de cursos a nivel de licenciatura enfocados en Química Analítica.

Ha colaborado en publicaciones en revistas JCR, “Biodiesel Production Using Immobilized Lipase Supported on a Zirconium-Pillared Clay Effect of The Immobilization”, International Journal of Chemical Reactor Engineering; “Zn supported on Zr modified mesoporous SBA-15 as sorbents of pollutant precursors contained in fossil fuels: Si/Zr ratio effect”, Catalysis Today y “Optimal conditions determination for hydrodeoxygenation of free fatty acids to obtain green diesel”, The Canadian Journal of Chemical Engineering.





## Eliminación de contaminantes provenientes del diesel empleando nanocatalizadores de Pt y PtPd soportados en SBA-15

J.A. COLÍN-LUNA<sup>1</sup>, A.K. MEDINA-MENDOZA<sup>1</sup>, S. NÚÑEZ-CORREA<sup>2</sup>, R. ROSAS-CEDILLO<sup>3</sup>, M.M. GONZÁLEZ BRAMBILA, C.R. TAPIA-MEDINA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Energía, CDMX, 02200, México.

<sup>2</sup>Universidad Veracruzana, Campus Coatzacoalcos, Facultad de Ciencias Químicas, 96538, Veracruz, México.

<sup>3</sup>Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapala, San Rafael Atlixco 186, C.P. 09340, CDMX. México.

Autor de Correspondencia: J.A. Colín-Luna (jacl@azc.uam.mx).

**RESUMEN** Se sintetizaron catalizadores monometálicos de Pt, Pd y bimetálicos de PdPt a relaciones molares 2:1 y 4:1 soportados SBA-15 modificados con Al (Si/Al = 10) mediante el método de impregnación en estado sólido (SSI). Los catalizadores en su fase reducida, se emplearon en la hidrogenación de naftaleno y de tetralina en presencia de dibenzotiofeno. De acuerdo a los resultados, en presencia de S, la actividad global de estos catalizadores siguen el orden: PtPd/AlSBA > Pt/AlSBA  $\approx$  PtPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >> Pd/AlSBA con una selectividad hacia productos de tetralina e isómeros de decalina cis y trans. La actividad se explica en términos de la diferencia en interacciones de las fases activas en el soporte. Los resultados muestran el gran potencial catalítico del Pt y de bimetálicos PtPd soportados en AlSBA comparado a convencionales de PtPd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**PALABRAS CLAVE:** Nanopartículas, Impregnación estado sólido, Pt, Pd, Aromáticos

refinadores en todo el mundo [1-3]. El diesel, es una mezcla de hidrocarburos de lineales de C<sub>15</sub> a C<sub>18</sub> que contiene una concentración elevada de aromáticos los cuales disminuyen el índice de cetano y son precursores de partículas suspendidas, por lo que se requiere de su eliminación a través de procesos de hidrotratamiento (HDT). El proceso de doble etapa, emplea un catalizador sulfuro (CoMo, NiMo o NiW sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mientras que en la segunda se emplea un catalizador de metal noble (Pt, Pd) con alta actividad hidrogenante [4, 5]. No obstante, estos últimos son susceptibles a envenenamiento por el S residual proveniente de la primera etapa, por lo que se requiere del desarrollo de catalizadores más tio-resistentes. De acuerdo a la literatura [6, 7], la resistencia al S de un catalizador de metales nobles puede elevarse mediante i) la adición de un promotor metálico, ii) por aleación metálica, iii) modificando el tamaño de partícula y iv) modificando las propiedades ácidas del soporte. En este sentido, materiales mesoestructurados de sílice tipo SBA modificadas con Al han presentado resultados excelentes en reacciones de hidrodesulfuración, cuando se les emplea como soporte de catalizador de NiMo o de metales nobles [6-11]. En el presente trabajo se emplearon catalizadores de Pt y PtPd soportados en SBA modificados con Al en la hidrogenación (HID) de naftaleno (NP) y tetralina (TET). En un intento por mostrar su potencialidad como catalizador para reactores de doble etapa, se determinó su actividad en presencia de DBT a un contenido de S similar a cargas reales de diesel. Los resultados de caracterización se correlacionaron con su actividad en un intento por explicar sus resultados..

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1 Síntesis del soporte y catalizadores

## 1. INTRODUCCIÓN

Actualmente uno de los problema a nivel mundial es el cambio climático, ocasionado por las emisiones tóxicas de fábricas e industrias, pero principalmente por la combustión de automotores. Por lo que las legislaciones ambientales han restringido severamente la emisión de contaminantes provenientes de la combustión del diesel. Por ejemplo, las legislaciones ambientales limitan a menos del 10% el contenido de aromáticos en combustibles fósiles, lo cual representa un gran reto tecnológico y científico para los



Se sintetizó una SBA-15 empleando P-123 ((PPO)<sub>20</sub> (PEO)<sub>70</sub> (PPO)<sub>20</sub>, PM=5800 g/mol) como agente director de estructura y tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de Si. La incorporación del Al se llevó a cabo mediante el método de injerto químico post-síntesis a una relación másica de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 10. Ambos procedimientos según Medina-Mendoza y col. [12]. Los catalizadores mono y bimetalicos se prepararon a una carga metálica del 1% empleando el método (SSI) [12] a relaciones molares de PdPt= 2:1 y 4:1 empleando como precursores metal orgánicos de Pd y Pt. Los soportes se denominaron SBA y SBAI para el modificado con Al, mientras que los mono y bimetalicos soportados en la SBAI por Pt/SBAI, Pd/SBAI, Pd<sub>2</sub>Pt<sub>1</sub>/SBAI y Pd<sub>4</sub>Pt<sub>1</sub>/SBAI.

## 2.2 Caracterización y Evaluación catalítica

Se determinó el área BET ( $S_{BET}$ ), diámetro de poro ( $d_p$ ) y volumen de poro ( $V_p$ ) de los materiales calcinados por medio de fisisorción de N<sub>2</sub>, mediante un equipo Quantachrome NovaWin 200. Para el análisis de DRX, los soportes y catalizadores calcinados se analizaron por medio de un equipo BROKER D8 acoplado a un tubo de rayos-X de radiación CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1.5409$  nm), 0.02°/s, 35 kV y 20 mA.

La microscopía electrónica de transmisión (MET) y microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM) se realizó en un microscopio JEM-2200FS (voltaje de 200 kV). La imagen de alto ángulo anular de campo oscuro (HAADF) se obtuvo usando un detector HAADF en el modo STEM. En este caso elementos con mayor número atómico (Z) serán más brillantes que elementos con Z menor. Finalmente, el tamaño de partícula se determinó directamente de las imágenes de HAADF (aprox. 100 partículas/muestra).

La cantidad y naturaleza de sitios ácidos se determinó mediante un aparato Spectrum One FT-IR (Perkin-Elmer Inc.) equipado con ventanas de KBr. Previamente al análisis se prepararon placas circulares de los soportes. Las muestras se desgasificaron a una presión de vacío de 10<sup>-4</sup> Pa y 623 K. Después se dejó enfriar a temperatura ambiente, entonces ca. 70  $\mu$ L de Pyr se admitió al sistema durante 15 min. A esa temperatura, la piridina se desgasificó por 15 min más mediante vacío. Finalmente, las muestras se trataron desde 423 K hasta 723 K y el espectro de IR se registró in situ a una resolución espectral de 4 cm<sup>-1</sup>, velocidad de barrido de 2 cm/s hasta 100 barridos. En todos los casos los sitios ácidos Brønsted (ca. 1540 cm<sup>-1</sup>) y los sitios ácidos Lewis (ca. 1450 cm<sup>-1</sup>) se cuantificaron usando los coeficientes de extinción dados por Emeis [6].

Los catalizadores en su forma reducida se emplearon en la reacción de HID de NP (Aldrich) en un reactor por lotes a 563 K, 7.1 MPa y agitación de 1000 RPM. Se colocó en el reactor 80 mg de catalizador con 0.68 % mol de NP o para la tetralina (TET) una relación másica de TET/catalizador igual a 2 en 100 ml de n-C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> (Aldrich). En aquellos catalizadores que

presentaron mayor actividad se adicionó DBT (80 ppm de S). Durante 2 h de operación, se siguió la evolución de la reacción y se detectaron como productos de reacción del NP tetralina (TET), cis-decalina (cDEC) y trans-decalina (tDEC); o cDEC y tDEC para la TET. La actividad catalítica se evaluó a través de la constante de velocidad de reacción  $k_1$  para un pseudo primer orden debido al gran exceso de H<sub>2</sub> referido al reactivo NP ó TET.

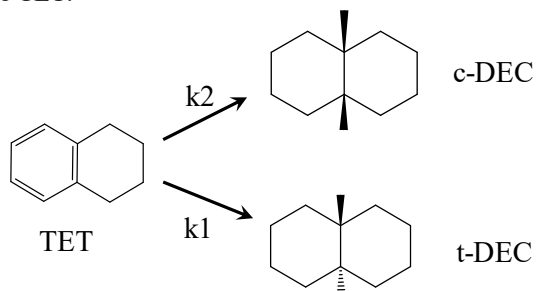


FIGURA 1. Rutas de reacción de HID de TET.

Adicionalmente en la HID de TET se calcularon las constantes individuales  $k_1$  y  $k_2$  de una reacción en paralelo hacia los isómeros de trans-decalina (t-DEC) y cis-decalina (c-DEC) respectivamente, tal como se muestra en la FIGURA 1. Para la HDS de DBT se detectaron bifenil (BP), ciclohexilbenceno (CHB), biciclohexil (BCH) y tetrahidodibenzotiofeno (THDBT) como productos de la HDS del DBT (FIGURA 2).

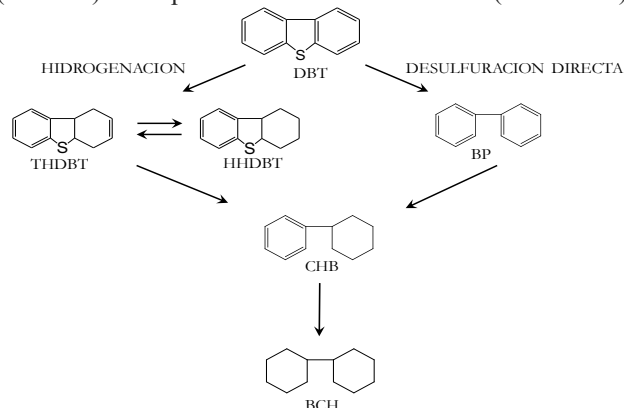


FIGURA 2. HDS de DBT reportada por Houalla y col.[13].

## 3. RESULTADOS

### 3.1 Propiedades texturales, estructurales y fisicoquímicas

Los resultados de DRX de la SBA original, la modificada con Al y de los catalizadores de Pt, Pd o PtPd/SBA o AISBA (no mostrados aquí), presentaron las tres reflexiones basales características en las posiciones  $2\theta = 1.0, 1.8$  y  $2.0$ , correspondientes a planos de difracción (100), (110) y (200), típicos del ordenamiento hexagonal de una SBA. Estos resultados muestran que dicho ordenamiento se conserva, aún



después de la incorporación del Al y de las fases activas de Pt y PtPd. Respecto a las propiedades texturales, se encontró que la SBA presenta una  $S_{\text{BET}}$  de 655 m<sup>2</sup>/g,  $V_P = 0.97$  cm<sup>3</sup>/g y  $d_p = 5.4$  nm, adecuadas para la síntesis de catalizadores empleados en el tratamiento de moléculas de diámetro cinético amplio. Al incorporar el Al se presenta una disminución del  $S_{\text{BET}}$  no mayor al 6 % respecto a la SBA sin modificar, lo cual indica que el Al estaría recubriendo la superficie de la SBA sin proporcionar un área adicional. Para los catalizadores esta disminución es mayor comparada con la muestra de

Pt/SBA sin Al, en este caso la disminución es apenas el 1% de la SBA original. En el caso de los catalizadores de Pt, Pd y PtPd sobre la AISBA la disminución de esta área, sigue el orden Pt/AISBA > PtPd/AISBA > Pd/AISBA. Según estos resultados en el catalizador de Pt/AISBA, partículas de Pt cubren una parte menor de la superficie del soporte a diferencia de catalizadores de Pd/AISBA. Finalmente, se determinó que el  $V_P$  (ca. 1 cm<sup>3</sup>/g) y el  $d_p$  (ca. 6 nm) de los catalizadores presentaron también cambios pequeños respecto a los soportes.

**TABLA 1.** Propiedades texturales y parámetros estructurales de los soportes SBA modificados con Al y catalizadores.

Soporte/Catalizador	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	$V_P$ (cm <sup>3</sup> /g) <sup>b</sup>	$d_p$ (nm) <sup>c</sup>	(100) 2 $\theta$ <sup>d</sup>	$d_{100}$ (nm) <sup>e</sup>	$a_0$ (nm) <sup>f</sup>	$E_p$ (nm) <sup>g</sup>
SBA	682.4	1.2	6.5	0.83	10.6	12.3	5.8
SBAI	516.7	1.0	5.6	0.91	9.7	11.2	5.6
Pt/SBAI	524.8	1.0	5.7	0.91	9.9	11.4	5.7
Pd/SBAI	527.6	1.0	5.6	0.91	9.7	11.2	5.6
2Pd1P/SBAI	518.5	1.0	5.6	0.91	9.7	11.2	5.6
4Pd1Pt/SBAI	541.8	1.0	5.6	0.91	9.7	11.2	5.6

<sup>a</sup> $S_{\text{BET}}$ =área BET, <sup>b</sup> $V_P$ =volumen de poro, <sup>c</sup> $d_p$ =diámetro de poro, <sup>d</sup>2 $\theta$ =posición del pico principal (100) en 2 $\theta$ , <sup>e</sup> $d_{100}$ =distancia interplanar, <sup>f</sup> $a_0$ =parámetro de celda unitaria, <sup>g</sup> $E_p$ =espesor de pared

Finalmente de acuerdo con la **TABLA 1**, la SBA, SBAI y los catalizadores, presentan espesor de pared (EP) superiores a los encontrados por ejemplo con las MCM-41 [14]. Las diferencias en espesor confirman modificaciones poco importantes en el ordenamiento de estos materiales. En la **TABLA 2** se muestran los resultados de IR-Pyr. Según estos resultados la SBA no mostró acidez superficial, como era de esperarse. Mientras que la SBA modificada con Al

(AISBA), presenta tanto sitios Brönsted como sitios Lewis. No obstante, a 673 K los sitios de Pyr protonados y coordinados desaparecen, por lo que se puede decir que estos sitios son débiles. Por otro lado, a una temperatura cercana a la temperatura de reacción (563 K) se observa un contenido de sitios Lewis de 95  $\mu\text{mol/gcat}$ , mientras que el contenido de sitios Brönsted es de 25  $\mu\text{mol/gcat}$ . Por lo que este soporte presenta sólo sitios de Lewis..

**TABLA 2.** Resultados de termodesorción de Pyr-IR de la SBA y AISBA.

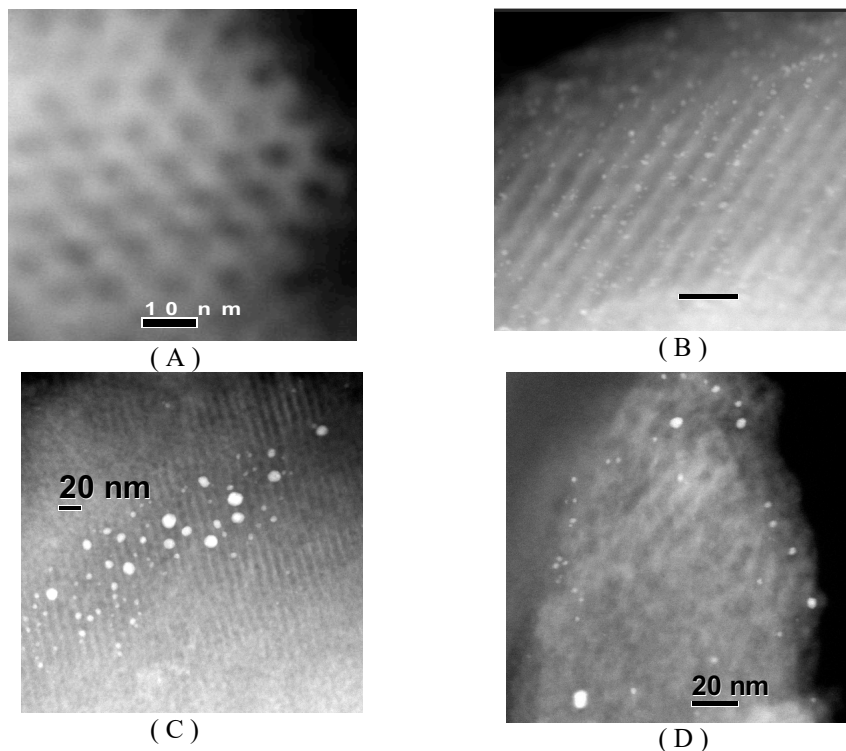
Soporte	Acidez ( $\mu\text{mol Pyr/g catal.}$ )					
	Brönsted			Lewis		
	473 K	573 K	673 K	473 K	573 K	673 K
SBA	0	0	0	0	0	0
AISBA	51	25	0	134	95	0

Los resultados de HAADF del soporte SBA y de los catalizadores de Pt/AISBA, Pd/AISBA y PtPd/AISBA se muestran en las FIGURAS 3A–3D. En la FIGURA 1A, se puede distinguir la morfología típica de la SBA con una distribución ordenada de mesoporos arreglados de forma hexagonal, semejante a un panel de abejas. Este resultado corroboraría la obtención de una SBA-15. Para el catalizador de Pt/AISBA (FIGURA 3B) se puede observar claramente

partículas de Pt menores a 2 nm bien dispersas sobre la superficie del catalizador así como dentro de los canales del soporte. La FIGURA 3C muestra la imagen del catalizador de Pd/AISBA, en esta micrografía se observan, contrario al catalizador de Pt/AISBA, partículas con un tamaño mayor a 5 nm sobre la superficie del soporte, mal dispersas bloqueando



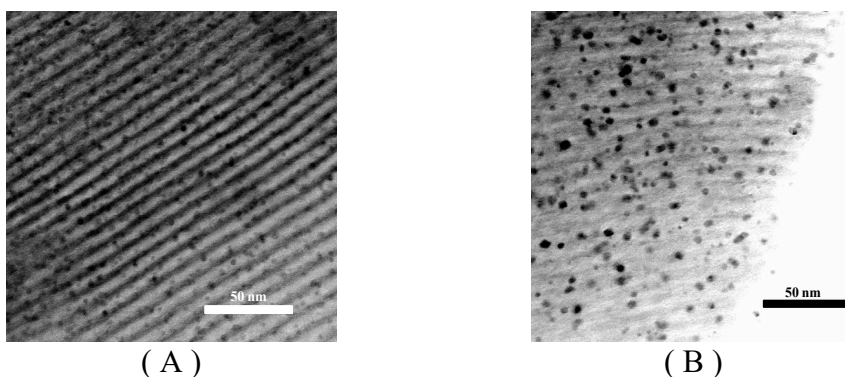




**FIGURA 3.** Imágenes HAADF de A) soporte SBA, B) Pt/AlSBA, C) Pd/AlSBA, D) PtPd/AlSBA.

los canales del soporte. Este comportamiento puede deberse a la baja interacción del metal con este soporte. En el caso del catalizador bimetálico, la FIGURA 3D muestra la micrografía correspondiente, en esta imagen se puede observar que las partículas no se encuentran homogéneamente distribuidas

sobre la superficie del catalizador, no obstante a diferencia del catalizador de Pd/AlSBA estas partículas presentan un tamaño de partícula menor ( $< 3$  nm) pero mayor que en el catalizador de Pt/AlSBA.

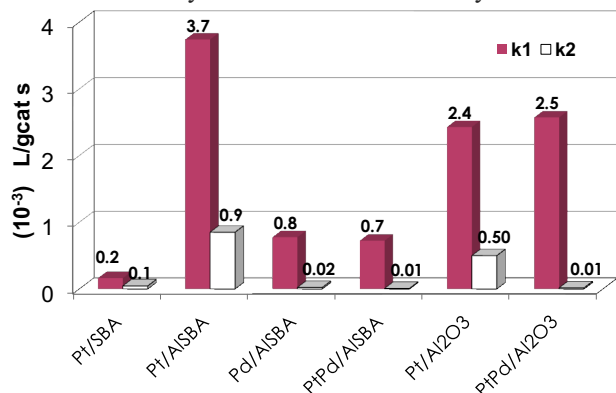


**FIGURA 4.** Micrografías por HRTEM de A) Pt/SBAI y B) Pd4Pt1/SBAI.

Las FIGURAS 4A y 4B presentan las micrografías de los catalizadores de Pt/SBAI y 1Pt4Pd/SBAI, respectivamente. De acuerdo a la FIGURA 4A se pueden observar partículas con tamaños menores a 2 nm bien dispersos sobre el soporte.

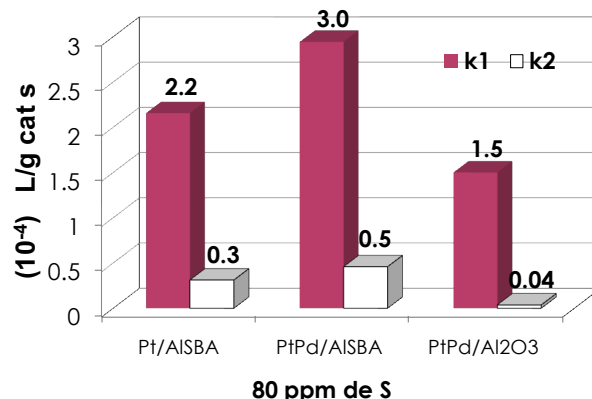
Por otro lado, la FIGURA 4B muestra la micrografía del catalizador 4:1, a esta ampliificación se observan partículas de Pd y Pt con un tamaño superior al del monometálico (ca. 4 nm) con una densidad de partículas inferior al del monometálico.

No obstante, este catalizador presentó la mejor actividad que el catalizador 2:1 y los monometálicos de Pd y Pt.



**FIGURA 5.** Actividad de catalizadores de Pt, Pd y PtPd soportados en SBA, AISBA y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la HID de NP.

Los resultados de actividad global (k1) expresada en L/gcats de los catalizadores empleados en la HID de NP, en ausencia de S, se muestran en la FIGURA 5. En primer lugar para catalizadores monometálicos, se puede observar que la actividad del catalizador Pt/AISBA es ca. 20 veces mayor que el catalizador Pt/SBA, lo cual muestra un efecto importante de la incorporación del Al a la SBA original. Un resultado similar se observa al comparar el catalizador de Pt/AISBA con el de referencia. En este caso el catalizador de Pt/AISBA es ca. 2 veces más grande que el de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, atribuible a las propiedades de la AISBA. Asimismo en esta figura, se puede observar que el catalizador de Pd/AISBA presentó una actividad ca. 5 veces menor que el catalizador de Pt/AISBA, e incluso menor a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este comportamiento se explica en términos del tamaño de partícula. De acuerdo con los resultados de HRTEM, el Pt/AISBA presenta partículas de ca. 1 nm bien dispersas sobre la AISBA mientras que el de Pd se presentan tamaños de partículas por arriba de 5 nm mal dispersas e incluso bloqueando los canales del soporte, disminuyendo por tanto su actividad. Para catalizadores bimetalicos, la actividad del catalizador de PtPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultó ser mayor que la del catalizador de PtPd/AISBA. Este resultado es contrario al encontrado para monometálicos de Pt. Al parecer la interacción metal soporte del PtPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es más fuerte que la del PtPd/AISBA lo que lleva a la formación de aglomerados de partículas de tamaño mayor que en el bimetalico sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por otro lado, la actividad de HID para el segundo anillo aromático (k2), se muestra también en la FIGURA 5. Se puede observar que para todos los catalizadores la k2 es menor que la k1, lo cual coincide con lo



**FIGURA 6.** Actividad de catalizadores de Pt/AISBA, Pd/AISBA y PtPd/ AISBA en la HID de NP en presencia de DBT.

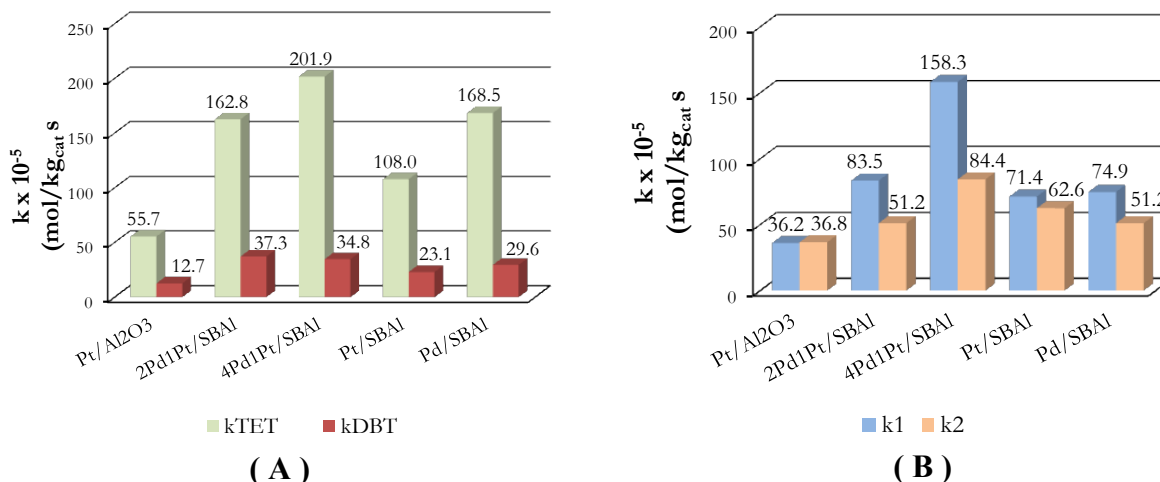
reportado en la literatura respecto a la HID del segundo anillo en compuestos aromáticos [7-8, 10-13]. No obstante, el catalizador Pt/AISBA presentó una actividad ca. 2 veces mayor que el de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta actividad está relacionada con sitios metálicos bien dispersos y de tamaño pequeño (< 2 nm) que facilitarían la HID del segundo anillo.

Finalmente, con el fin de determinar las propiedades de estos catalizadores, a contenidos de S similares a cargas de diesel en reactores de doble etapa, se probaron en presencia de 80 ppm de S en DBT. Según la FIGURA 6 la k1 expresada en L/gcats es de un orden de magnitud menor que la encontrada para la reacción en ausencia de S para todos los catalizadores. No obstante, la k1 de Pt y PtPd/ AISBA resultaron más tolerantes que el catalizador bimetalico de referencia. En este caso tanto el catalizador de Pt/AISBA y PtPd/AISBA presentan una actividad 2 veces mayor que la del catalizador de referencia. Un comportamiento similar se observa para la k2. Como se muestra en la FIGURA 6 la actividad de HID para el segundo anillo resultó ser ca. 10 veces mayor en catalizadores mono y bimetalicos soportados en AISBA que la del Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La actividad de los catalizadores mono y bimetalicos en la HID de TET en presencia de DBT se muestran en la FIGURA 7A. De acuerdo con esta figura las constantes globales para un pseudo primer orden de la HID de TET (kTET) son superiores en catalizadores bimetalicos que en catalizadores monometálicos, mayor incluso que el catalizador de referencia. En este caso el catalizador 4:1 presentó la mejor actividad aún en 80 ppm. El catalizador bimetalico 2:1 presenta una actividad semejante a la del monometalico de Pd

y de Pt, sugiriendo por tanto un efecto de sinergia en ambos catalizadores Pd2Pt1/SBA1 y 4Pd1Pt1/SBA1 la cual es más grande para este último. En relación a la HDS del compuesto

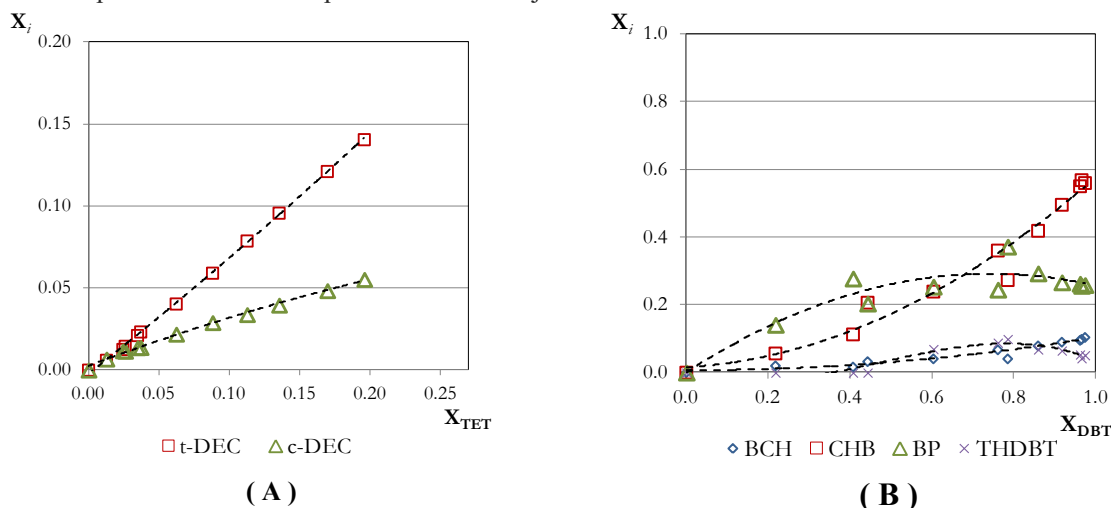
azufrado, se puede ver en la Figura 7A que los catalizadores mono y bimetalicos presentaron incluso una mejor actividad que el catalizador de referencia, probablemente debido a una



**FIGURA 7.** Actividad de catalizadores mono y bimetalicos en la HID de TET en presencia de DBT A) Constantes globales y B) Constantes individuales para una reacción en paralelo (k1, ruta hacia t-DEC y k2, ruta hacia cis-DEC).

mejor dispersión de las fases activas en los soportes de SBA1. Por otro lado, la Figura 7B corresponde a las constantes de velocidad de reacción de la HID de TET suponiendo una reacción en paralelo con constantes k1 (ruta hacia t-DEC) y k2 (ruta hacia c-DEC). Según la Figura 7B, nuevamente los catalizadores soportados en SBA1 presentaron la mejor

actividad hacia compuestos de HID comparada con la del soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No obstante, se observa una mayor actividad del catalizador 4Pd1Pt hacia compuestos de apertura de anillos (c-DEC, k2) que el 2Pd1Pt. Al parecer la relación atómica afecta la proporción de especies c-DEC/t-DEC.



**FIGURA 8.** Rendimiento contra conversión empleando el catalizador 2Pd1Pt/SBA1 en A) HID de TET y B) HDS de DBT.

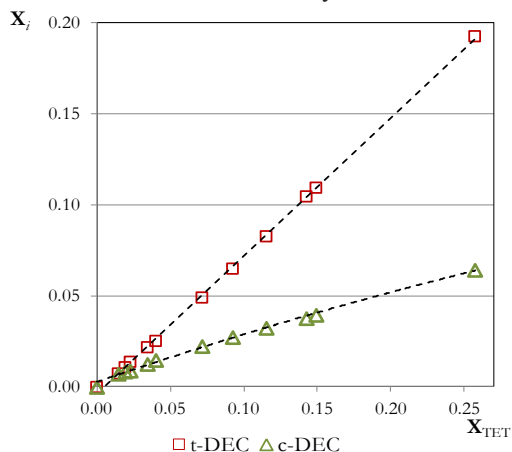
Los rendimientos de los productos de la HID de TET y la HDS de DBT empleando el catalizador 2Pd1Pt/SBA1 aparecen en la FIGURA 8A y 8B, respectivamente. Como se muestra en la FIGURA 8A los productos de la HID de TET son c-DEC y t-

DEC que de acuerdo a la FIGURA 8 procede en una reacción en competencia o de manera simultánea típica de esta reacción. Por otro lado, la Figura 8B muestra los productos de la HDS. Como se puede observar, la reacción procede en una

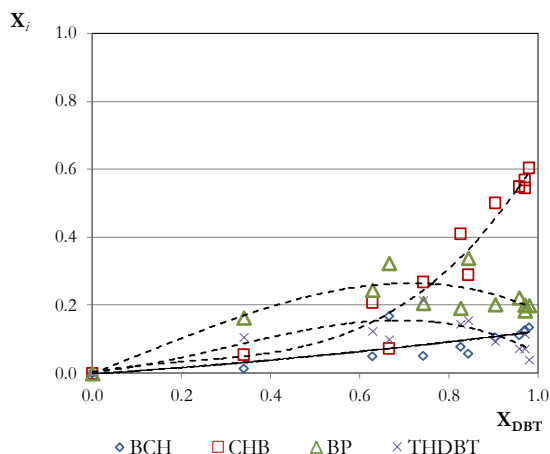


ruta de desulfuración directa (DDS) con BP como producto principal que a su vez se transforma en CHB y BCH. De esta figura, se detectó también trazas de THDBT, por lo que la HDS procede en una ruta de DDS, principalmente.

Para el catalizador 4Pd1Pt/SBA1 la Figura 8A y 8B muestra los productos de la HID de TET y la HDS de DBT,



respectivamente. De la Figura 9A se puede observar que la evolución de estas curvas son análogas a las encontradas para el catalizador 2:1, no obstante la proporción de t-DEC/c-DEC es mayor para el catalizador 4:1. Para la HDS de DBT la



**FIGURA 9.** Rendimiento contra conversión empleando el catalizador 4Pd1Pt/SBA1 en A) HID de TET y B) HDS de DBT.

FIGURA 9B muestra la evolución de los productos de reacción hacia DDS, semejante a la encontrada para el catalizador 2Pd1Pt. Por tanto, de acuerdo con estos resultados, los rendimientos en la HDS de DBT no se ven alterados por la proporción de las especies atómicas del catalizador.

## 4. CONCLUSIONES

Se determinó la actividad de catalizadores de Pt y PtPd soportados en materiales mesoestructurados tipo SBA-15 con Al en la HID de NP en presencia y ausencia de compuestos azufrados. En ausencia de S el catalizador monometálico de Pt/AlSBA resultó ca. 2 veces más activo que el catalizador de Pt/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  y de PtPd/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ . La actividad de este catalizador se atribuye al tamaño de partícula y a la alta dispersión del Pt sobre la AlSBA. En presencia de 80 ppm de azufre en DBT, la actividad de los catalizadores sigue el orden PtPd/AlSBA > Pt/AlSBA > PtPd/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ . En el caso del catalizador monometálico la tolerancia al S se atribuye a la acidez del soporte y al tamaño de partícula pequeño (< 2 nm) de Pt bien disperso sobre el soporte. Para el catalizador bimetalico la tolerancia al S se debe, además de la acidez del soporte, a la presencia de partículas de Pd que generan sitios deficientes de electrones. Por tanto, de acuerdo a los resultados la AlSBA, presenta propiedades texturales y fisicoquímicas

adecuadas para ser empleada como soporte de catalizador en reactores de doble etapa.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la UAM-Izt y el IMP por los análisis de DRX y HRTEM, respectivamente, realizados en sus instalaciones.

## REFERENCIAS

- [1]. Tareq A. Al-Attas, Syed A. Ali, Md Hasan Zahir, Qingang Xiong, Saad A. Al-Bogami, Zuhair O. Malaibari, Shaikh A. Razzak, Mohammad M. Hossain, *Recent Advances in Heavy Oil Upgrading Using Dispersed Catalysts*. Chemicals Reviews. Energy Fuels 2019, 33, 7917–7949.
- [2]. Abdulkadir Tanimu and Khalid Alhooshani, *Advanced Hydrodesulfurization Catalysts: A Review of Design and Synthesis*. Renewable Energy. 2019, 33, 2810–2838.
- [3]. G. Alonso-Ramírez, R. Cuevas-García, F. Sánchez-Minero, Jorge Ramírez, M. Moreno-Montiel, G. Silva-Oliver, Jorge Ancheyta, R. Carbajal-Vielman. *Catalytic hydrocracking of a Mexican heavy oil on a MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: II. Study of the transformation of*





- isolated aromatics fraction obtained from SARA analysis.* Fuel 2021, 288, 119541
- [4]. C. Song, *An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel.* Catalysis Today 86, 2003, 211-263.
- [5]. R. M. Navarro, B. Pawelec, J. M. Trejo, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, *Hydrogenation of Aromatics on Sulfur-Resistant PtPd Bimetallic Catalysts.* Journal of Catalysts, 189, 2000, 184-194.
- [6]. P. Castaño, A. Gutiérrez, I. Villanueva, B. Pawelec, J. Bilbao, J. M. Arandes, *Effect of the support acidity on the aromatic ring-opening of pyrolysis gasoline over Pt/HZSM-5 catalysts.* Catalysis. Today 143, 2009, 115-119.
- [7]. Kanda Yasuharu, Aizawa Tomohiro, Kobayashi Takao, Uemichi Yoshio, Namba Seitara, Sugioka Masatoshi, *Preparation of highly active ALSBA-15-supported platinum catalyst for thiophene hydrodesulfurization.* Applied catalysis. B, Environmental. 77(2007) 117-124.
- [8]. R.Cuevas-García, J.G.Téllez- omero, J.Ramírez, P. Sarabia-Bañuelos, I.Puente-Lee, C. Salcedo-Luna, S. Hernández-González, V.A.Nolasco-Arizmendi, *Effect of the preparation method on particle size and reaction selectivity on naphthalene hydrogenation over Ni/H-MOR catalysts.* Catalysis Today, 360, 2021, 63-71.
- [9]. Hervé Toulhoat, *A perspective on the catalytic hydrogenation of aromatics by Co(Ni)MoS phases.* Journal of Catalysis 2021. 10.1016/j.jcat.2021.01.020.
- [10]. Oh Seung Kyo, Ku Huiji, Han Gi Bo, Jeong, Byunghun, Park Young-Kwon, Jeon Jong-Ki. *Hydrogenation of Ethylbenzene Over Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst in Trickle-Bed Reactor.* Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 21(7), 2021, 4116-4120(5).
- [11]. Ryan M. Claydon, Luis A. Roman-Ramirez, Joseph Wood, *Comparative Study on the Hydrogenation of Naphthalene over Both Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Supported Pd and NiMo Catalysts against a Novel LDH Derived Ni-MMO-Supported Mo Catalyst.* ACS Omega 2021, 6, 20053-20067.
- [12]. Medina-Mendoza A. K., Cortés-Jácome M. A., Toledo-Antonio J. A., Angeles-Chávez C., López-Salinas E., Cuauhtémoc-López I., Escobar J., Navarrete J., Hernández I., *Highly dispersed uniformly sized Pt nanoparticles on mesoporous Al-SBA-15 by solid state impregnation.* Applied Catalysis. B: Environmental, 2011, 106(1-2), 14-25.
- [13]. Houalla, M.; Nag, N. K.; Sapre, A. V.; Broderick, D. H.; Gates, B. C. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: the reaction network. AIChE Journal. 1978, 24, 1015-1021.
- [14]. Venezia A.M., Murania R., La Parola V., Pawelec B., Fierro J.L.G., Post-synthesis alumination of MCM-41: Effect of the acidity on the HDS activity of supported Pd catalysts. Applied Catalysis A: General, 2010, 383, 211-216.
- [15]. Jiaxin Wu, Xianliang Meng, Ruizhi Chu, Deguang Yang, Xiao Li, Shi Yu, Jian Wang, *Structural effects and catalytic performance of Pd catalysts with micro-mesoporous structure on coal tar hydrodesulfurization.* Microporous and Mesoporous Materials, 316, 2021, 110977.







## Adsorción de CO<sub>2</sub> en medios porosos resolucion analítica mediante la aplicación del promedio volumétrico

O.A. MENDOZA SÁNCHEZ<sup>1</sup>, D.A. GARCÍA MARTÍNEZ<sup>1</sup>, J.C. GARCÍA MARTÍNEZ<sup>2</sup>, M.A. GUTIÉRREZ LIMÓN<sup>1</sup>, M.M. GONZÁLEZ BRAMBILA, J.A. COLÍN LUNA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Area de Análisis de Procesos, Departamento de Energía, UAM-Azc, Av. San Pablo No. 180, Col. Reynosa-Tamaulipas, Alcaldía de Azcapotzalco, 02200, CDMX, México.

<sup>2</sup>Departamento de biofísica, Academia de Fisicoquímica, Instituto Politécnico Nacional, ENCB-IPN, Unidad Profesional Lázaro Cárdenas, Prolongación de Carpio y Plan de Ayala s/n, Col. Santo Tomás C.P. 11340 Alcaldía Miguel Hidalgo CDMX, México.

Autor de Correspondencia: jacl@azc.uam.mx.

**RESUMEN** El dióxido de carbono es un gas de efecto invernadero, producido esencialmente por la quema de combustibles fósiles, principalmente. Además, en grandes concentraciones, puede provocar problemas de salud en vías respiratorias o bien un incremento en la temperatura del medio ambiente. Para mitigar estos efectos, la comunidad científica a propuestos diversos procesos para reducir las emisiones de dióxido de carbono en el planeta. Una de las alternativas es emplear energías limpias y renovables; sin embargo, estas tecnologías aún están en desarrollo y no se han aplicado en su totalidad. Otra alternativa es capturar el dióxido de carbono y reutilizarlo para la fabricación de otros productos. El proceso de adsorción de CO<sub>2</sub> para la reducción de este contaminante, ha sido atractivo entre otras por sus bajos consumos de energía, no es contaminante, los materiales adsorbentes son regenerables y puede recuperarse el CO<sub>2</sub> para transformarlo como materia prima de productos de alto valor agregado.

En este trabajo se resolvió analíticamente el problema de la difusión y adsorción química de la adsorción en materiales porosos. Se utilizó el método del promedio volumétrico ya que permite analizar el proceso en un modelo simple de un poro, tal como el de un cilindro simple. Además, a través de la concentración promedio intrínseca, permite prescindir de la dirección radial en la ecuación diferencial. El análisis se realizó suponiendo que el proceso es pseudo-estacionario, lo cual permitió obtener una solución analítica sencilla para conocer la concentración del dióxido de carbono a lo largo del poro a diferentes temperaturas del proceso.

**PALABRAS CLAVE:** Sustentabilidad, captura de CO<sub>2</sub>, Adsorción, Medios porosos, Promedio Volumétrico.

### 1. INTRODUCCIÓN

El CO<sub>2</sub> se denomina gas de efecto invernadero porque, como parte de la atmósfera de la Tierra, atrapa la energía del sol y no permite que esta energía se libere, propiciando la elevación de la temperatura en la tierra. Por lo que las emisiones del CO<sub>2</sub> asociado con las actividades humanas pueden plantear diversos problemas, [1-2] Para reducir las altas concentraciones de CO<sub>2</sub> se ha propuesto el uso de las energías renovables, tales como, energía hidroeléctrica, eólica, solar, nuclear, entre otras. Sin embargo, los costos para la implementación de estas tecnologías son altos, o todavía existen limitantes que no se han logrado resolver [2-4]. Sin embargo, se ha estimado que los combustibles fósiles seguirán empleándose todavía para los siguientes 50 años[4]. Otras alternativas al problema del CO<sub>2</sub>, es la implementación de tecnologías de captura de carbono [3-4]. Esta tecnología ha generado interés en los científicos, ya que no sólo se captura el CO<sub>2</sub>, sino que también se puede utilizar como materia prima para la fabricación de productos, desde combustibles líquidos hasta polímeros, así como también diversos productos químicos de alto valor agregado, como el etanol. El uso de adsorbentes sólidos es una alternativa para el proceso de captura de CO<sub>2</sub>, este fenómeno ocurre cuando átomos, moléculas o iones se acumulan en la superficie del sólido. La captura de CO<sub>2</sub> a partir de la adsorción se basa principalmente en la elección de un adsorbente altamente





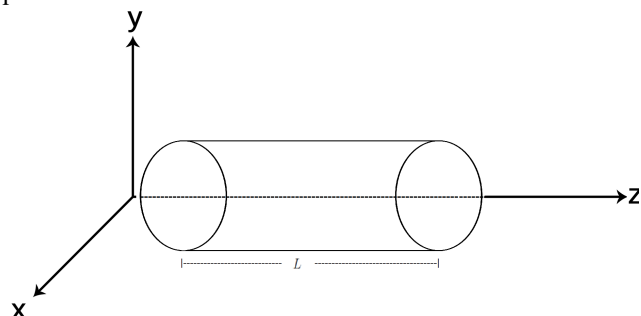
selectivo para dicho gas (adsorbato) y su capacidad de desorción cambiando las condiciones de temperatura y/o presión, para poder almacenar el CO<sub>2</sub> capturado. La separación de mezclas gaseosas basada en la adsorción se lleva a cabo de manera cíclica, combinando la adsorción con la desorción.

El problema del transporte de especies químicas en los medios porosos es un problema genérico para los científicos sobre todo en temas de yacimientos de petróleo o en la adsorción de gases en sólidos. El proceso es a menudo complicado por la presencia de dos fluidos, y los estudios recientes del flujo bifásico en medios porosos heterogéneos establecen claramente que el transporte del soluto en la zona vadosa y la franja capilar es un proceso muy complicado. Es por eso que el método del promedio volumétrico ofrece varias ventajas para el análisis de la adsorción de gases en medios porosos: a) deducción de una ecuación promedio a partir de la ecuación de continuidad en cada una de las componentes, b) definición precisa de la variable dependiente, y c) se pueden predecir los coeficientes efectivos a partir de los parámetros de las componentes y la morfología del sistema multicomponente [5-7].

En la búsqueda de modelos que predigan el comportamiento de materiales adsorbentes en la remoción de gases contaminantes, en el presente trabajo, se determinaron las propiedades de las propiedades de transferencia de masa del CO<sub>2</sub> en un medio poroso empleando el método del promedio volumétrico para tres tipos comunes de materiales empleados en la adsorción: zeolita 5A, carbono y compuestos aminados.

## 2. Procedimiento Teórico

El problema a tratar es la difusión, reacción química y adsorción del CO<sub>2</sub> en un poro cilíndrico simple, tal como el que se muestra en la FIGURA 1.



**FIGURA 1. Rutas de reacción de HID de TET.**

Para este caso se consideró densidad y coeficiente de difusión constantes, transferencia de masa bidimensional

(r,z), difusión pura, reacción química de primer orden pura, reacción química de primer orden.

Por lo que el balance de masa para difusión en la fase  $\gamma$  en coordenadas cilíndricas se expresa a través de la ecuación 1:

$$-\nabla \cdot N_{A\gamma} = \frac{\partial c_{A\gamma}}{\partial t} \quad (1)$$

$$N_{A\gamma} = -D_{A\gamma} \nabla c_{A\gamma} \quad (2)$$

$$D_{A\gamma} \nabla^2 c_{A\gamma} = \frac{\partial c_{A\gamma}}{\partial t} \quad (3)$$

$$D_{A\gamma} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial c_{A\gamma}}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 c_{A\gamma}}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial c_{A\gamma}}{\partial t} \quad (4)$$

donde  $N_{A\gamma}$  es el flujo molar de la especie química  $A$  en la fase  $\gamma$ ,  $c_{A\gamma}$  es la concentración molar de la especie química  $A$  en la fase  $\gamma$  y  $D_{A\gamma}$  es el coeficiente de difusión de la especie química en la fase  $\gamma$ .

Definiendo el promedio de la concentración en la fase  $\gamma$  por la ecuación (5):

$$\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma = \frac{1}{\pi r_0^2} \int_{r=0}^{r=r_0} c_{A\gamma} 2\pi r dr \quad (5)$$

donde  $\langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma$  es la concentración promedio intrínseca en la fase  $\gamma$  de la especie química  $A$  y  $r_0$  el radio del área promediante (ver sección de **NOMENCLATURA**). Aplicando esta definición a la ecuación diferencial (4) se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\pi r_0^2} \int_{r=0}^{r=r_0} \left( D_{A\gamma} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial c_{A\gamma}}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 c_{A\gamma}}{\partial z^2} \right) \right) 2\pi r dr \\ = \frac{1}{\pi r_0^2} \int_{r=0}^{r=r_0} 2\pi r dr \end{aligned} \quad (6)$$

Al aplicar las integrales a cada término de la ecuación se obtiene la ecuación (7):

$$\begin{aligned} \frac{2D_{A\gamma}}{r_0^2} \int_{r=0}^{r=r_0} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial c_{A\gamma}}{\partial r} \right) dr + D_{A\gamma} \frac{\partial^2 \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}{\partial z^2} \\ = \frac{\partial \langle c_{A\gamma} \rangle^\gamma}{\partial t} \end{aligned} \quad (7)$$

La cual está sujeta a siguientes condiciones de frontera:

$$c_{A\gamma} = c_{A\gamma 0} \quad (8)$$





$$\frac{\partial c_{Ay}}{\partial z} = 0 \quad (9)$$

$$-D_{Ay} \frac{\partial c_{Ay}}{\partial r} = k c_{Ay} \Big|_{r_0} \quad r = r_0 \quad (10)$$

donde  $c_{A0}$  es la concentración molar de la especie química  $A$  inicial,  $k$  es la constante de reacción química.

Resolviendo la ecuación diferencial y aplicando condiciones de frontera, resulta una ecuación con dos variables:

$$D_{Ay} \frac{\partial^2 < c_{Ay} >^y}{\partial z^2} - \frac{2k c_{Ay} \Big|_{r_0}}{r_0} = \frac{\partial < c_{Ay} >^y}{\partial t} \quad (11)$$

Para resolver esta ecuación se aplicó un análisis de orden de magnitud donde se encontró que el radio del área promediante es del orden del radio del poro. Entonces se puede realizar la siguiente aproximación:

$$< c_{Ay} >^y = c_{Ay} \Big|_{r_0} \quad (12)$$

La cual fue sustituida en la ecuación (12). La ecuación resultante fue tratada bajo condiciones de estado pseudo estacionario:

$$D_{Ay} \frac{d^2 < c_{Ay} >^y}{dz^2} - \frac{2k < c_{Ay} >^y}{r_0} = 0 \quad (13)$$

Sujeta a las siguientes condiciones de frontera:

$$< c_{Ay} >^y = c_{Ay0} \quad (14)$$

**TABLA 1.** Propiedades texturales y longitud de poro de los materiales a estudiar [10 - 14].

Material	Diametro [nm]	V [cm <sup>3</sup> ]	As [m <sup>2</sup> /g]	L [nm]
Zeolita 5A	2.101	0.303	538.47	0.5672
Materiales carbonosos (H150-800)	1.97	0.27	1322	0.1739
Materiales carbonosos (H250-800)	1.15	0.55	2510	0.2191
Material Amina (HMS-TEPA 20%)	7.3	1.65	319.31	5.16
Material Amina (HMS-TEPA 30%)	7.5	1.24	215.69	5.75

Donde  $k_1$  y  $k_{-1}$  son constantes de adsorción y desorción, respectivamente. Para resolver la ecuación se consideró la definición de la concentración de desviación espacial y se aplicó nuevamente un análisis de orden de magnitud. Además se empleó la solución propuesta por Paine et al. [8] para  $\tilde{c}_{Ay}$ . Finalmente, la solución de la ecuación diferencial bajo las condiciones de frontera propuestas resulta en la ecuación (15):

$$\frac{\partial < c_{Ay} >^y}{\partial z} = 0 \quad (15)$$

Resolviendo la ecuación (13) utilizando el método de coeficientes indeterminados, resulta:

$$\begin{aligned} < c_{Ay} >^y(z) \\ &= c_{Ay0} \cosh \left( \sqrt{\frac{2k}{D_{Ay} r_0}} z \right) \\ &- c_{Ay0} \tanh \left( \sqrt{\frac{2k}{D_{Ay} r_0}} r_0 \right) \sinh \left( \sqrt{\frac{2k}{D_{Ay} r_0}} z \right) \end{aligned} \quad (16)$$

Esta ecuación describe como cambia la concentración promedio intrínseca de la especie  $A$  en la fase  $\gamma$  en un proceso pseudo-estacionario de difusión pura en un poro cilíndrico simple, con una reacción química de primer orden en la dirección  $z$ .

Se aplicó un procedimiento semejante para el caso de la difusión y adsorción química para un poro cilíndrico. La ecuación diferencial resultante es semejante a la ecuación (7) sólo que para este caso la condición de frontera (10) se modifica para considerar la adsorción química:

$$-D_{Ay} \frac{\partial c_{Ay}}{\partial r} = k_1 c_{Ay} \Big|_{r_0} - k_{-1} c_{As} \quad r = r_0 \quad (17)$$

$$\begin{aligned} < c_{Ay} >^y(z) \\ &= c_{Ay0} \cos \left( \sqrt{\frac{2k_1 K}{D_{Ay} r_0}} z \right) \\ &+ c_{Ay0} \tan \left( \sqrt{\frac{2k_1 K}{D_{Ay} r_0}} r_0 \right) \sin \left( \sqrt{\frac{2k_1 K}{D_{Ay} r_0}} z \right) \end{aligned} \quad (18)$$

Esta ecuación describe como cambia la concentración promedio intrínseca de la especie  $A$  en la fase  $\gamma$  en un proceso





pseudo-Estacionario de difusión en un poro cilíndrico simple, con adsorción química en la dirección  $z$ . Donde  $K$  es un cociente definido por:

$$K(r) = \frac{J_0\left(\sqrt{\frac{k_1}{D_{Ay}r_0}}r\right)}{D_{Ay}J_1\left(\sqrt{\frac{k_1}{D_{Ay}r_0}}r_0\right)} \quad (19)$$

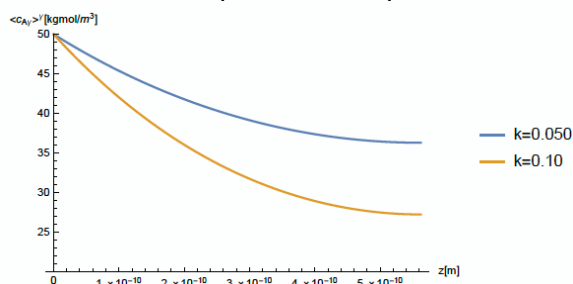
Donde  $J_0$  y  $J_1$  son las funciones de Bessel de orden 0 y 1, respectivamente. Las ecuaciones anteriores fueron resueltas mediante un programa utilizando Mathematica 12.1 por Wolfram Research.

Los materiales seleccionados como adsorbentes de  $\text{CO}_2$  fueron zeolita 5A, Materiales carbonosos y HSM con compuestos aminados a composiciones de 20 y 30% de tetraetilenpentamina (TEPA) con propiedades texturales indicadas en la TABLA 1. Los perfiles de adsorción del poro fueron evaluados para estos adsorbentes a temperaturas de 0, 20, 25, 50 70 y 75 °C a presión atmosférica. Para este cálculo se buscaron los coeficientes de difusión para el sistema  $\text{CO}_2$  – sólido poroso de la literatura [10 - 14] y de la ecuación de Hirshfelder [9]. En el caso de reacción química se supuso una reacción de primer orden con valores mínimos de 0.01, 0.05 y 0.055  $\text{s}^{-1}$  y máximo de 0.1  $\text{s}^{-1}$  determinadas a 50 y 70 °C, respectivamente. Los valores de los coeficientes de difusión y las constantes de adsorción también obtenidas de la literatura aparecen en la TABLA A.1 y A.2 del APENDICE [10 - 14].

## 3. RESULTADOS

### 3.1. Análisis del problema de difusión y reacción química

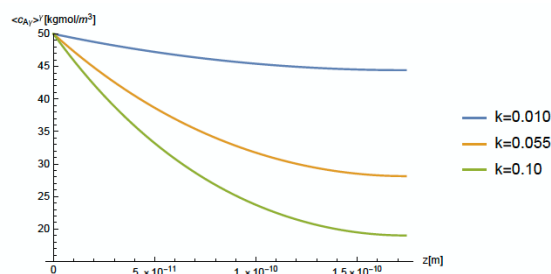
Se determinaron los perfiles de concentración a lo largo del poro de los adsorbentes mencionados en la TABLA 1 considerando reacción química en la superficie.



**FIGURA 2.** Perfiles de concentración a una temperatura de 50 y 70 °C sobre la zeolita 5A.

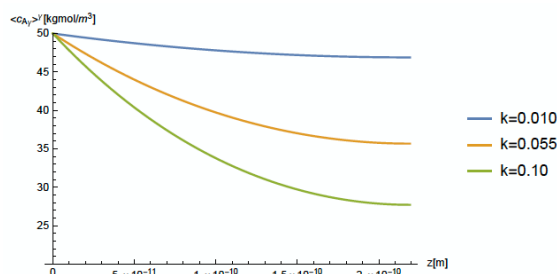
Para la zeolita 5A la FIGURA 2 muestra la disminución de la concentración de  $\text{CO}_2$  a lo largo del poro, como era de

esperarse. Por otro lado, se puede observar un efecto importante de la velocidad de reacción en la concentración de  $\text{CO}_2$  a lo largo del poro. De acuerdo con esta figura, a una mayor velocidad de reacción la concentración de  $\text{CO}_2$  es menor que la encontrada en un punto a lo largo del poro sin reacción.



**FIGURA 3.** Perfiles de concentración a una temperatura de 0, 25 y 50 °C en el material H150-800.

Un efecto semejante se encuentra en materiales carbonosos H150-800 y H250-800. Para este caso la mayor concentración ocurre a una temperatura de 0 °C mientras que a una temperatura de 50 °C la concentración es menor a 20  $\text{kmol/m}^3$ .



**FIGURA 4.** Perfiles de concentración a una temperatura de 0, 25 y 50 °C en el material H250-800.

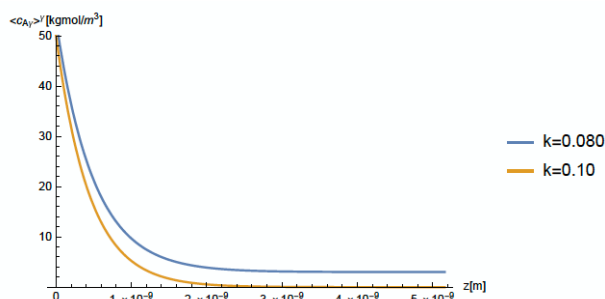
Para el adsorbente H250-800, la FIGURA 4 muestra una menor concentración de  $\text{CO}_2$  a las mismas condiciones de temperatura que el H150-800. Esto puede atribuirse a la diferencia del tamaño de poro. Para este adsorbente el tamaño de poro es un poco más del 40% más pequeño que el H150-800. Lo cual estaría acorde con problemas difusionales debido a la estrechez del poro. Estos resultados indicarían que además de la reacción un efecto del tamaño de poro es importante.

En el caso de los materiales de sílice HMS modificados con TEPA al 20 y 30% a velocidades de reacción de 0.080 y 0.1  $\text{s}^{-1}$ , ocurre una caída más drástica de la concentración de  $\text{CO}_2$  a lo largo del poro. La FIGURA 5 muestra el perfil de concentración de  $\text{CO}_2$  sobre la HMS-TEPA 20%, según esta figura, la concentración de  $\text{CO}_2$  es menor que la zeolita A5 y que los carbonosos H150-800 y H250-800 a la misma



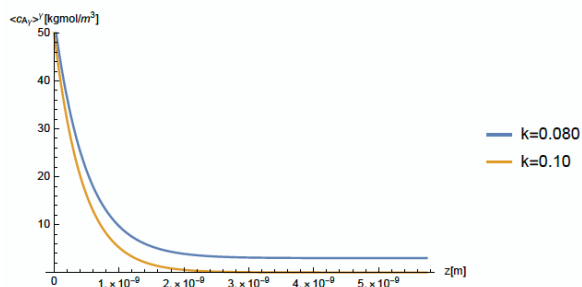


longitud de poro. Este efecto no sólo sería atribuible al amplio tamaño de poro de estos materiales sino también a la incorporación del grupo aminado sobre la superficie del adsorbente de sílice. En este caso hay que recordar que el  $\text{CO}_2$  es una molécula ácido débil la cual preferencialmente se adsorbería sobre sitios básicos.



**FIGURA 5.** Perfiles de concentración a una temperatura de 70 y 75 °C en el material HMS-TEPA 20%.

Para el adsorbente HMS-TEPA 30% la FIGURA 6 muestra un decremento de la concentración de  $\text{CO}_2$  a lo largo del poro. El comportamiento es semejante al de la HMS-TEPA al 20%, se esperaría una mayor disminución del  $\text{CO}_2$  debido al alto contenido del compuesto aminado, sin embargo, con las ecuaciones obtenidos este efecto no es tan evidente. No obstante, se puede concluir que en estos adsorbentes modificados con grupos amino presentan una mayor adsorción de  $\text{CO}_2$ .



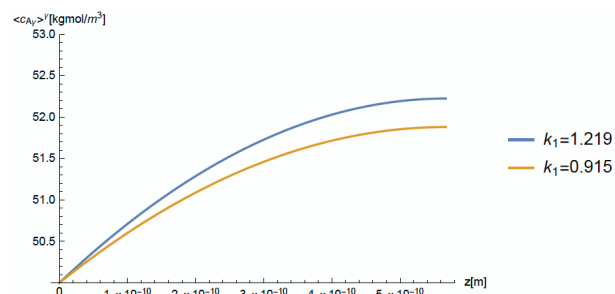
**FIGURA 6.** Perfiles de concentración a una temperatura de 70 y 75 °C en el material HMS-TEPA 30%.

### 3.2. Análisis del problema de difusión y adsorción química

El comportamiento de los adsorbentes considerando sólo adsorción en la superficie fue analizada a través de la ecuación (15). Para este caso, el comportamiento a través del poro fue completamente diferente a lo reportado para los adsorbentes con reacción química.

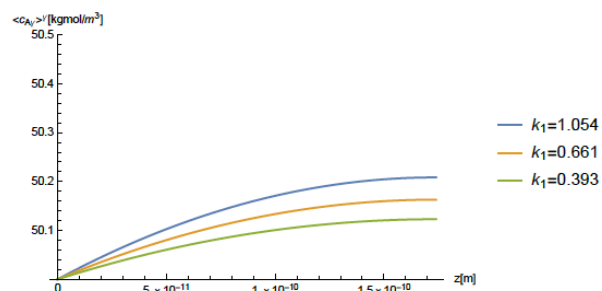
La FIGURA 7 muestra el comportamiento de la zeolita 5A a lo largo del poro. Según esta figura cerca de la boca del poro el  $\text{CO}_2$  es adsorbido mientras que a una profundidad mayor

el fenómeno es inverso, es decir la desorción supera la adsorción.



**FIGURA 7.** Perfiles de concentración a una temperatura de 70 y 75 °C en la zeolita A5.

De la FIGURA 7 se puede estimar la diferencia en la cantidad adsorbida del  $\text{CO}_2$  al aumentar la temperatura de 70 a 75 °C, esta fue menor al 1%, por lo que para este material, se puede decir, que no hay un efecto sustancial con la temperatura. Actualmente, se realizan calculos a temperaturas por arriba de lo 75 °C, no obstante, se dichos calculos dependen fuertemente de la constante de adsorción obtenida de datos experimentales reportados en la literatura específicamente para este material, no fáciles de obtener.



**FIGURA 8.** Perfiles de concentración a una temperatura de 0, 25 y 50 °C en H150-800.

En la FIGURA 8, se muestran los perfiles de concentración a través del adsorbente H150-800 a un intervalo más amplio de temperaturas. Según la figura, se tiene una cantidad desorbida 4 % menor a la zeolita A5. Esto puede deberse a propiedades superficiales características de este adsorbente distintas a la zeolita, las cuales tendrían que ser determinadas experimentalmente.

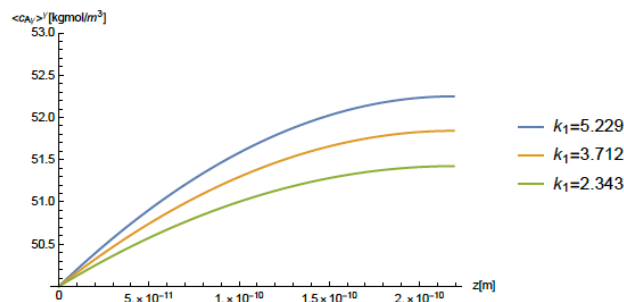
Para el adsorbente H250-800, mostrado en la FIGURA 9, se encontró una cantidad desorbida 4 % mayor que la encontrada para la H150-800 pero menor que la zeolita A5 en un 1%. Esta ligera diferencia puede estar asociado al diámetro de poro de la H150-800 el cual es 40 % menor que la H250-800 y 45 % menor que la A5. De acuerdo con estos resultados, el tamaño de poro podría ser una propiedad





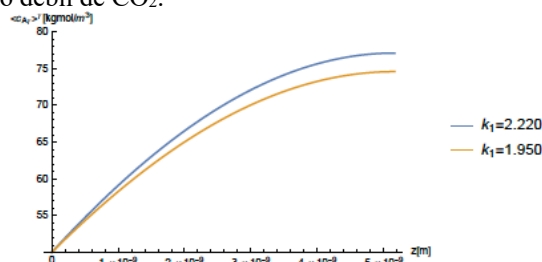


textural importante en la adsorción del CO<sub>2</sub>, más que las propiedades fisicoquímicas en la superficie.



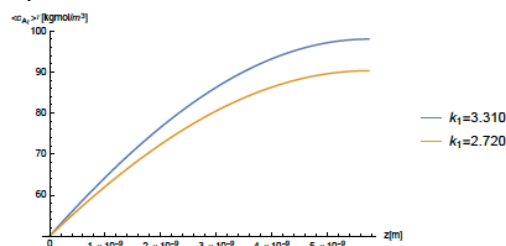
**FIGURA 9.** Perfiles de concentración a una temperatura de 0, 25 y 50 °C en H250-800.

Para el adsorbente HMS-TEPA 20 %, la FIGURA 10 muestra una mayor cantidad desorbida que los materiales de zeolita y carbonosos. Este resultado es interesante debido a que supondría un efecto importante del tamaño de poro más que los sitios de adsorción de naturaleza básica, los cuales podrían interactuar preferencialmente sobre la molécula ácido débil de CO<sub>2</sub>.



**FIGURA 10.** Perfiles de concentración a una temperatura de 70 y 75 °C de HMS-TEPA 20%.

Un comportamiento semejante se encontró en la HMS-TEPA 30 %. La FIGURA 11, muestra que el adsorbente modificado con moléculas aminadas, presenta una desorción mayor que su análogo al 20 %. Nuevamente este resultado puede explicarse en términos del tamaño de poro. Según la TABLA 1, la HMS-TEPA al 30 % posee un tamaño de poro 3% más grande que el HMS-TEPA 20%.



**FIGURA 11.** Perfiles de concentración a una temperatura de 70 y 75 °C de HMS-TEPA 30%.

Finalmente, los adsorbentes de sílice modificados con TEPA: HMS-TEPA 20% y HMS-TEPA 30 % presentan una mayor cantidad desorbida respecto a los adsorbentes de zeolita y a los carbonosos. Estos resultados confirman que el diámetro de poro afecta significativamente la adsorción más que los efectos debido a las propiedades en superficie. No obstante, es evidente que se requeriría de la verificación experimental de estos resultados. A pesar de esto, el promedio volumétrico es un buen método analítico para tener una primera aproximación sobre el comportamiento de ciertos materiales adsorbentes, permitiendo así la selección del experimento así como también la reducción de costosos experimentos.

## 6. CONCLUSIONES

En este trabajo se obtuvo la solución al problema de difusión y adsorción química en un medio poroso empleando el método del promedio volumétrico, con esta solución analítica que se obtuvo se pueden realizar simulaciones para la captura de CO<sub>2</sub>, ya que nos permite visualizar que parámetros afectan al proceso adsorción en medios porosos. Se espera que en un futuro se pueda calcular el coeficiente de difusión efectivo, además de verificar la solución analítica obtenida suponiendo un proceso pseudo-estacionario.

## NOMENCLATURA

$c_{Ay}$ : Concentración molar de la especie A. [kgmol/m<sup>3</sup>]

$c_{As}$ : Concentración molar en la superficie especie A. [kgmol/m<sup>2</sup>]

$\langle c_{Ay} \rangle$ : Concentración intrínseca promedio en la fase  $\gamma$  de la especie A. [kgmol/m<sup>3</sup>]

$\tilde{c}_{Ay}$ : Concentración de desviación especial de la especie A. [kgmol/m<sup>3</sup>]

$D_{Ay}$ : Coeficiente de la especie A en la fase  $\gamma$  [m<sup>2</sup>/s]

$K(r)$ : Función radial [Adim]

$K_{eq}$ : Constante de equilibrio lineal [Adim]

$k_1$ : Constante de adsorción. [m/s]

$k_{-1}$ : Constante de desorción. [m/s]

A: Función [Adim]

L: Longitud del poro [m]

$n_{\gamma\kappa}$ : Vector normal unitario. [Adim]

$r_0$ : Radio del área promediante. [m]





## APÉNDICES

Coefficientes de difusión estimados de la literatura y de la ecuación de Hirshfelder [9] y constantes de adsorción [10 - 14].

Tabla A1: Valores para el coeficiente de difusión  $D_{A\gamma}$ .

Material	Temperatura [°C]	$D_{A\gamma}$ [ $1 \times 10^{-7}$ m <sup>2</sup> /s]
Zeolita 5A	50	2.366
Zeolita 5A	70	2.458
Materiales carbonosos (H150-800)	0	2.336
Materiales carbonosos (H150-800)	25	2.394
Materiales carbonosos (H150-800)	50	2.498
Materiales carbonosos (H250-800)	0	1.346
Materiales carbonosos (H250-800)	25	1.407
Materiales carbonosos (H250-800)	50	1.466
Material Amina (HMS-TEPA 20%)	70	9.246
Material Amina (HMS-TEPA 20%)	75	9.316
Material Amina (HMS-TEPA 30%)	70	9.487
Material Amina (HMS-TEPA 30%)	75	9.559

Tabla A.2 Valores para la constante de adsorción  $k_L$ .

Material	Temperatura [°C]	$k_L$ [m/s]
Zeolita 5A	50	1.219
Zeolita 5A	70	0.915
Materiales carbonosos (H150-800)	0	1.054
Materiales carbonosos (H150-800)	25	0.661
Materiales carbonosos (H150-800)	50	0.393
Materiales carbonosos (H250-800)	0	5.229
Materiales carbonosos (H250-800)	25	3.712
Materiales carbonosos (H250-800)	50	2.343
Material Amina (HMS-TEPA 20%)	70	2.220
Material Amina (HMS-TEPA 20%)	75	1.950
Material Amina (HMS-TEPA 30%)	70	3.310
Material Amina (HMS-TEPA 30%)	75	2.720

## AGRADECIMIENTOS

O. A. Mendoza Sánchez agradece al Laboratorio de Análisis de Procesos por realizar este trabajo en sus instalaciones.

## REFERENCIAS

- [1]. Zhao P., Zhang G., Xu Y. y Lv Y. (). *Amine functionalized hierarchical bimodal mesoporous silicas as a promising nanocomposite for highly efficient CO<sub>2</sub> capture*. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2019, 34, 543-557.
- [2]. Koytsoumpa, E. I., Bergins, C., Kakaras, E.. The CO<sub>2</sub> economy: Review of CO<sub>2</sub> capture and reuse technologies. El Sevier, The Journal of Supercritical Fluids, 2018, 132, 3-16.
- [3]. AbdulKareem F. A., Mohd S. A, Ullah S., See T. L., Keong L. K., Mellon N. Adsorption performance of 5A molecular zeolite in water vapor-binary gas environment: Experimental and modeling evaluation. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 64, 173-184.
- [4]. Song Ch., Liua Q., Jia Na, Dengb S., Jun Z., Lic Y., Songa Y., Li H. Alternative pathways for efficient CO<sub>2</sub> capture by hybrid processes. A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 82, 218-222.
- [5]. MacDowell N., F. Nick, Buchard A., Hallett J., Galindo A., Jackson G., Adjiman C. S., Williams Ch. K, Shah N., Fennell P. (2010). An overview of CO<sub>2</sub> captures technologies. Energy & Environmental Science, 3(11), 1646-1649.
- [6]. Whitaker S., Plumb O.A. Chapter 5 Diffusion, Adsorption and Dispersion in Porous Media: Small-Scale Averaging and Local Volume Averaging. Cushman J. H. *Dynamics of Fluids in Hierarchical Porous Media*. 1990. Indiana USA in Academic Press, 97-104.
- [7]. Helen D. Lugo-Méndez, Francisco J. Valdés-Parada, Mark L. Porter, Brian D. Wood & J. Alberto Ochoa-Tapia. *Upscaling Diffusion and Nonlinear Reactive Mass Transport in Homogeneous Porous Media*, Transport in Porous Media, 2015, 107, 683-716.
- [8]. Paine M. A., Carbonell, R. G., Whitaker S. Dispersion in pulsed systems I. Chemical Engineering Science, 1983, 38(11), 1781-1793. doi:10.1016/0009-2509(83)85035-0.
- [9]. E. L. Cussler, *Diffusion Mass Transfer In Fluid Systems*, 3<sup>rd</sup> Ed., 2007, Cambridge University Press.
- [10]. AbdulKareem F. A., Mohd S. A, Ullah S., See T. L., Keong L. K., Mellon N. *Adsorption performance of 5A molecular zeolite in water vapor-binary gas environment: Experimental and modeling evaluation*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 64, 173-184.
- [11]. Zhao P., Zhang G., Xu Y. y Lv Y. *Amine functionalized hierarchical bimodal mesoporous silicas as a promising nanocomposite for highly efficient CO<sub>2</sub> capture*. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2019, 34, 543-557.
- [12]. Parshetti G. K., Chowdhury S., Balasubramanian, R. (2015). *Biomass derived low-cost microporous adsorbents for efficient CO<sub>2</sub> capture*. El Sevier, Fuel, 148, 246-254.
- [13]. Saulov D. N., Watanabe Sh. , Yin J., Klimenko D. A., Hooman K. , Feng Bo, Cleary M. J., Klimenko





- 
- [14]. A. Y. *Conditional methods in modeling CO<sub>2</sub> Capture form coal syngas*. Energies, 2014, 7(4), 1899-1916.
- Saulov D. N., Watanabe Sh., Yin J., Klimenko D. A., Hooman K., Feng Bo, Cleary M. J., Klimenko A. Y. (2014) Conditional methods in modeling CO<sub>2</sub> Capture form coal syngas. Energies, 7(4), 1899-1916.





## Integración energética en el proceso de transformación del óxido de etileno a glicoles

PAULINA REMIGIO MARTÍNEZ<sup>1</sup>, EULER H. MARROQUÍN-HERRERA<sup>1</sup>, HUGO PÉREZ-PASTENES<sup>1</sup>,  
JOSÉ A. COLIN-LUNA<sup>2</sup>, CARLOS R. TAPIA-MEDINA<sup>2</sup>, SARA NÚÑEZ-CORREA<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Campus Coatzacoalcos, 96538, Veracruz, México.

<sup>2</sup>Depto. Energía, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, 02200 Azcapotzalco, México.

Autor de Correspondencia: S. Núñez Correa ([sarnunez@uv.mx](mailto:sarnunez@uv.mx))

**RESUMEN** La integración energética es un instrumento fundamental para el sector industrial y para la ingeniería química, que tiene el propósito diseñar redes de intercambio de energía, donde se aproveche al máximo el calentamiento y enfriamiento entre las corrientes que forma parte del proceso, reduciendo el abastecimiento de fuentes externas. En este trabajo se realizó la simulación del proceso de transformación del óxido de etileno a glicoles y el análisis de su integración energética. Se consideró el funcionamiento de un intercambiador de calor de contacto indirecto con un arreglo de flujo a contracorriente, generando propuestas que reduzca el consumo de servicios externos de calentamiento, lo anterior utilizando el calor latente de tres corrientes seleccionadas del proceso y sin modificar la red de intercambiadores de calor. En este marco, al realizar la quema de combustibles se obtiene beneficios para al ámbito operativo, pero se genera un factor de contaminación debido a las emisiones de CO<sub>2</sub>. Con la asistencia del software Aspen Plus se realizó la simulación del proceso de transformación de óxido de etileno a glicoles, obteniendo los datos necesarios de las corrientes para la integración energética. Por medio de la integración energética se generaron dos propuestas, donde se reduce el consumo de servicio externo de calentamiento y las emisiones de CO<sub>2</sub> producidas por la generación de dicho servicio. La propuesta 1 tuvo un porcentaje de disminución de servicio de calentamiento de fuente externa de 39.89% en comparación con el proceso sin integración energética. En el caso de la propuesta 2 la disminución fue de 30.96%.

**PALABRAS CLAVE** Integración energética, óxido de etileno, glicoles, intercambiador de calor.

### 1. INTRODUCCIÓN

Un proceso industrial se caracteriza por utilizar y manejar materia prima extraída de distintos recursos naturales y destinarla a la creación de un producto o servicio. Se

compone de un conjunto de operaciones y procesos unitarios que llevan a cabo esta transformación. Por su parte, el uso de energía en los procesos es fundamental, aportando la capacidad de movimiento y trabajo a la maquinaria utilizada. La energía desempeña un rol importante en nuestras vidas, que varía por la forma en la que se presenta ya sea energía solar, energía eléctrica, energía cinética, entre otras [1-3].

En la década de los setenta el uso eficiente de energía en los procesos industriales toma una gran importancia como respuesta a la primera crisis del petróleo la cual se originó por la enorme presión que se ejercía sobre los combustibles fósiles, ya que estos se consideraban la fuente principal de materias primas para la energía más económica que lograba cumplir con la mayor parte de necesidades de la producción. Como consecuencia, su costo comenzó a incrementar drásticamente en los últimos años y esta tendencia se espera continúe [2].

El gas natural (metano) se considera uno de los combustibles fósiles más utilizado debido a que genera una combustión limpia en comparación con el carbón y petróleo, su obtención es de manera fácil y su precio en el mercado es relativamente barato. Por estas razones es muy común que lo encontremos como combustible en las industrias y hogares. Se debe tener en cuenta que al realizar la quema de este combustible se obtiene beneficios para al ámbito operativo, pero se genera un factor de contaminación, llamado emisiones de CO<sub>2</sub> [4-6].

Ante esta problemática se implementa la integración energética la cual es una metodología basada en el análisis de las corrientes calientes y frías que forman parte del proceso, con la finalidad de diseñar una red de intercambio de calor entre ellas mismas.

El objetivo principal de la integración energética es buscar todas las posibilidades de transferencia de calor entre las corrientes del proceso con base en principios Termodinámicos, disminuyen así el consumo de utilidades de fuentes externas. Para realizar esta transferencia de calor entre las corrientes, se hace de manera indirecta y con la





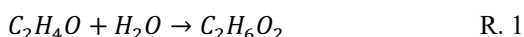
asistencia de un equipo de transferencia de calor: intercambiador de calor [3].

El proceso de transformación del óxido de etileno a glicoles tiene una capacidad de producción de 649,879 y 24,624 toneladas/año de Etilenglicol (MEG) y Dietilglicol (DEG), con una pureza de 99.5% y 99.1%, respectivamente. Su proceso de manufactura se basa en la hidrólisis del óxido de etileno, el cual es un proceso unitario donde se hace reaccionar un mol del óxido de etileno con un mol de agua, este se divide en sus átomos que lo componen (oxígeno e hidrógeno) y estos se encuentran con un átomo de carbono protonado del óxido de etileno, se unen y pasan a formar enlaces químicos para generar un componente nuevo, MEG. Esta reacción sigue una ruta paralela para la formación de derivados del etilenglicol. El componente DEG es el segundo producto deseado y es un derivado del etilenglicol, ya que se genera a partir de la reacción de un mol de MEG con un mol de óxido de etileno [4].

En este proyecto se realiza la integración energética con la simulación en Aspen Plus del proceso de transformación del óxido de etileno a glicoles, generado propuestas que reduzcan el consumo de servicios externos de calentamiento, lo anterior sin modificar la red de intercambiadores de calor.

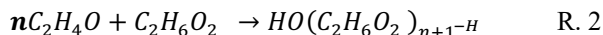
## 1.1 hidrolizar al óxido de etileno

Su desarrollo consiste en hidrolizar al óxido de etileno, esto se lleva a cabo cuando se hace reaccionar a mol del óxido de etileno con un mol de agua, el cual se divide en sus átomos que lo componen (oxígeno e hidrógeno) y estos se encuentran con un átomo de carbono protonado del óxido de etileno, se unen y pasan a formar enlaces químicos para generar un componente nuevo, en este caso el MEG. Como se muestra en la Reacción 1 [4].



La R 1 sigue una ruta paralela para la formación de derivados del etilenglicol. [7]. Por lo general los reactores de hidrólisis trabajan a temperaturas entre 120°C y 250°C y presiones de 30 a 40 bar [4], por ello, antes de ingresar la mezcla al reactor se precalienta a 170°C permaneciendo su presión constante de 35 bar y después ingresa al reactor en

donde se lleva a cabo el proceso unitario de hidrólisis del óxido de etileno, generando la R.2 partiendo de la R. 1 para obtener los productos deseados.



$n = 1$  Dietilenglicol,  $n = 2$  Trietilenglicol,  $n = 3$  Tetraetilenglicol

Después de salir del reactor ingresa a una etapa de deshidratación en donde se consigue la eliminación del agua, constan de cuatro columnas de destilación con diferentes presiones que van disminuyendo.

## 1.2 Producción del etilenglicol y dietilenglicol

En la Figura 1 se presenta, de manera general, el diagrama de flujo del proceso de producción del Etilenglicol y Dietilenglicol, conformado por un proceso unitario, cuatro operaciones unitarias y una corriente de recirculación. Como se muestra en la Figura 2, el etilenglicol se genera al tener un elevado exceso de agua por lo contrario sus derivados se producen a una concentración baja de agua.

Por ello, la corriente de recirculación es bombeada al mezclador para ingresar de nuevo al proceso, lo anterior es con la finalidad de tener mantener una gran cantidad de agua en exceso y generar una alta selectividad a MEG, la relación molar seleccionada para este caso de estudio es 20-1 agua/óxido de etileno. Sin embargo, al tener altas concentraciones de agua con respecto al óxido de etileno disminuye la concentración de MEG, por ello se implementa la operación unitaria de separación (destilación de agua) [4].

La corriente de recirculación se encuentra en estado inicial en vapor y se lleva a estado líquido pasándola por un enfriador en donde su vapor de fracción cambia de 1 a 0 e ingresa a la bomba, en la cual su presión pasa de 4 a 35 bar, que es necesaria para llevar a cabo la reacción, al igual, esto evita que se genere una caída de presión en la mezcla que salga del mezclador (MIX-001). Después de salir del reactor ingresa a una etapa de deshidratación en donde se consigue la eliminación del agua, constan de cuatro columnas de destilación con diferentes presiones que van disminuyendo.





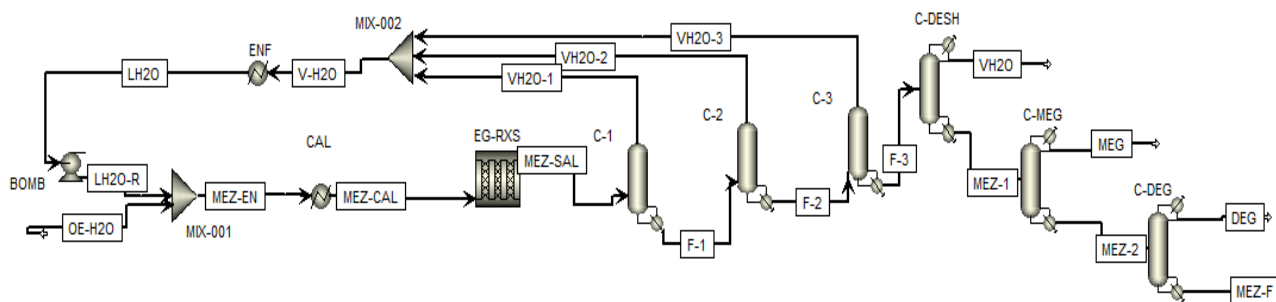


FIGURA 1. Diagrama de flujo del proceso para la producción de MEG y DEG.

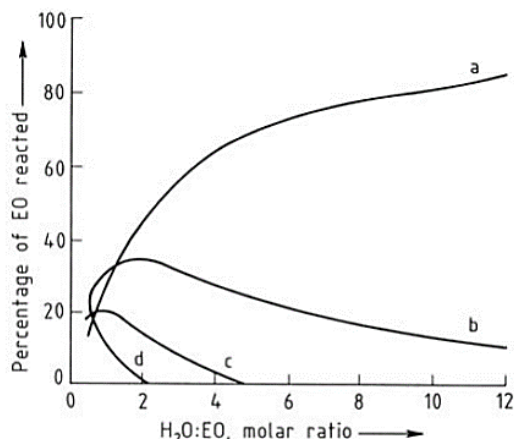


FIGURA 2. Relación agua (H<sub>2</sub>O) /óxido de etileno (OE) para la formación de los productos deseados [REF] a) MEG; b) DEG; c) TEG; d) Polietilenglicoles.

Los destilados de las primeras tres columnas de destilación se mezclan y se genera la corriente de recirculación anteriormente mencionada. Por último, la mezcla que está libre de agua y contiene los glicoles se divide en los productos puros en la etapa de purificación, que consta de dos columnas de destilación que operan a vacío. En una columna se obtiene el destilado MEG y en otra el destilado DEG y los subproductos que se van al fondo.

### 1.3 Integración energética

La integración energética es una metodología basada en el análisis de las corrientes calientes y frías que forman parte del proceso, con la finalidad de diseñar una red de intercambio de calor entre ellas mismas. Su objetivo principal es buscar todas las posibilidades de transferencia de calor entre las corrientes del proceso con base en principios Termodinámico: Primera y Segunda Ley de la Termodinámica, disminuyen así el consumo de utilidades de fuentes externas [8]. Para realizar esta transferencia de calor entre las corrientes, se hace de manera indirecta y con la

asistencia de un equipo de transferencia de calor: intercambiador de calor [3, 10,11].

### 1.4 Emisiones de CO<sub>2</sub>

El CO<sub>2</sub> es un gas que se genera al quemar un compuesto que contenga carbono y este se combina con oxígeno. Este gas forma parte del efecto invernadero [9]. El efecto invernadero es un proceso natural donde determinados gases, pertenecientes a la atmósfera, atrapan parte de la radiación térmica emitida por la superficie terrestre tras ser calentada por el sol, manteniendo la temperatura del planeta a un nivel adecuado para el desarrollo de la vida.

Sin embargo, el incremento de estos gases principalmente, el CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, ocasionan mayor retención de radiación térmica produciendo incremento de temperatura, al cual se le conoce como calentamiento global que en la actualidad se considera un gran problema a solucionar [9].

Por lo antes mencionado, es importante tener un mayor control de las emisiones de CO<sub>2</sub> generadas en el proceso. Para cuantificar las emisiones de CO<sub>2</sub> producidas se considera el factor de emisión de CO<sub>2</sub> que se define como g de CO<sub>2</sub> generado por kJ producido, del combustible fósil a utilizar. En la Tabla 6 se enlista tres combustibles fósiles con su respectivo factor de emisión CO<sub>2</sub>. La cuantificación de Emisiones CO<sub>2</sub> se expresa matemáticamente:

$$\text{Emisiones } CO_2 \left( \frac{\text{Ton } CO_2}{\text{Ton Glicol}} \right) = \text{índice energético} \cdot \text{factor de emisión}$$

## 2. MÉTODOS

### 2.1. Simulación del proceso

La simulación del proceso se realizó para una producción anual de 649,879 y 24,624 toneladas de etilenglicol y dietilenglicol, respectivamente. Con base a las propiedades físico-químicas de estos reactivos, en las Tablas 1 y 2 se definen las especificaciones para el caso de estudio.

TABLA 1. Especificaciones del Etilenglicol, %en peso.



Pureza	99.5	Mín.
Dietilenglicol	0.1	Máx.
Trietilenglicol	0.05	Máx.
Otros glicoles	0.5	Máx.
Agua	0.15	Máx.

**TABLA 2.** Especificaciones del Dietilenglicol, %en peso.

Pureza	99.0	Mín.
Etilenglicol	0.2	Máx.
Trietilenglicol	0.5	Máx.
Agua	0.15	Máx.

*Etapla 1.* Ingreso de los componentes y selección de modelo termodinámico: Para la simulación del proceso se utilizó el software ASPEN PLUS V10, editando los nombres de los componentes (Tabla 3) y se adiciona el modelo termodinámico CPA (*Cubic-Plus-Association EOS*).

**TABLA 3.** Identificación de componentes.

Componente	Component ID
Óxido de Etileno	OE
Monoetilenglicol	MEG
Dietilenglicol	DEG
Trietilenglicol	TEG
Tetraetilenglicol	4EG
Agua	H2O

*Etapla 2.* Introducción al ambiente de simulación del diagrama de flujo del proceso. En esta etapa fueron introducidas las condiciones de operación de las distintas secciones del proceso presentado en la Figura 1:

- Acondicionamiento de la mezcla inicial con un mezclador (MIX-001), calentador (CAL), reactor cinético (EG-RXS) y las corrientes de material de alimentación del proceso.
- Reactor cinético. La mezcla precalentada a 170°C ingreso al reactor cinético. Se realizó la configuración de las reacciones R. 1 y R.2 de tipo cinética y con los parámetros cinéticos: Factor de frecuencia ( $k=0.0004$ ), Energía de activación ( $E=18,800$  cal/mol) y Temperatura inicial ( $T_0=176.5^\circ\text{C}$ ).
- Columnas deshidratadoras. se añaden cuatro columnas de destilación de tipo RadFrac, en la Tabla 4 se presentan las especificaciones. Las primeras tres columnas de destilación operaron con presiones decrecientes de 14, 9 y 4 bar, utilizaron condensadores Partial-Vapor y rehervidores Kettle. La separación de la mezcla se llevó a cabo por destilación simple, fase vapor-líquido. El número de platos para las columnas de destilación C-1, C-2 y C-3 fue de 50, siendo este el plato de alimentación para las tres columnas.

**TABLA 4.** Especificaciones de operación para las tres primeras columnas deshidratadoras.

	C-1	C-2	C-3
Distillate rate (Kg/h)	183718	165093	102929
Reflux ratio	0.15	0.12	0.13

- Corriente de recirculación. Se añadió un segundo mezclador (MIX-002), un enfriador (ENF) y una bomba (BOMB), para permitir adaptar las corrientes que salieron del domo de las columnas de destilación en una sola corriente con las condiciones apropiadas para ingresarla de nuevo al proceso y eliminar la corriente externa del agua que se introducía. La corriente V-H<sub>2</sub>O entro a un enfriador para llevar su fracción de vapor de 1 a 0, obteniendo una corriente en fase líquida y con una temperatura menor, la cual fue ingresada en una bomba donde su presión se llevó de 4 a 35 bar.

## 2.2 Integración energética

La integración simulación para disminuir el consumo de servicios externos de calentamiento en el proceso de transformación del óxido de etileno a glicoles, lo anterior, sin modificar la red de intercambiadores de calor existente. Para el caso de estudio se usaron las siguientes especificaciones generales:

- Las corrientes energéticas de la bomba presente en el proceso se ignoran. El enfoque del análisis solo se realizó en las corrientes de la red de intercambiadores de calor.
- Únicamente tomamos en cuenta las corrientes que se calentaron (corrientes frías).
- De acuerdo con su composición, presión y temperatura centramos nuestro análisis en las corrientes que salieron del domo de las columnas de destilación C-1, C-2 y C-3, utilizándolas como líneas de servicio de calentamiento.
- El combustible fósil utilizado para la generación de vapor de agua saturado @ 25 kg/cm<sup>2</sup> fue Gas natural (metano), el cual se abasteció de una fuente externa al proceso.
- Seleccionamos un  $\Delta T_{\text{mínima}}=12^\circ\text{C}$ .

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir de los resultados de la simulación, en la Tabla 5 se especifica el flujo másico de la corriente caliente que se requirió para calentar cada corriente fría. Posteriormente en la Tabla 6 se resume la cantidad total de energía requerida para calentar las diez corrientes frías y el flujo másico total necesario para ello. Estos datos fueron del proceso original, donde aún no se aplicaba la integración energética.





**TABLA 5. Flujo másico requerido de servicio de calentamiento externo por cada corriente fría.**

Corrientes	$\dot{Q}_{cfria}$ [kJ/h]	Corriente caliente
		Vapor saturado @25 kg/cm <sup>2</sup> g Flujo másico requerido (kg/h)
1	1.25E+08	67866
2	8.80E+07	47684
3	8.21E+07	44505
4	5.40E+07	29270
5	3.54E+08	191857
6	3.80E+08	205714
7	2.45E+08	132729
8	8.10E+07	43928
9	8.99E+07	48718
10	2.73E+06	1479

**TABLA 6. Energía total requerida y flujo másico total de servicio de calentamiento externo por el proceso sin integración energética.**

$Q_T$ = Cantidad de energía tota [kJ/h]	1.50E+09
Flujo másico total de vapor de agua saturada @25 kg/cm <sup>2</sup> g [Kg/h]	8.14E+05
Flujo másico total de vapor de agua saturada @25 kg/cm <sup>2</sup> g [Ton/h]	8.14E+02

### 3.1. Integración Energética

En la Tabla 5 se compara el caso base con las propuestas generadas. El caso base es donde el proceso se encuentra sin integración energética, asumiendo que toda la energía necesaria se suministra con Vapor de agua saturada @25 kg/cm<sup>2</sup>g (Servicio de calentamiento externo). En el caso de las propuestas 1 y 2, se integraron las corrientes del proceso seleccionadas para suministrar cierta parte de la energía requerida, disminuyendo el consumo de Vapor de agua saturada @25 kg/cm<sup>2</sup>g y las emisiones de CO<sub>2</sub> que se generan al producirlo.

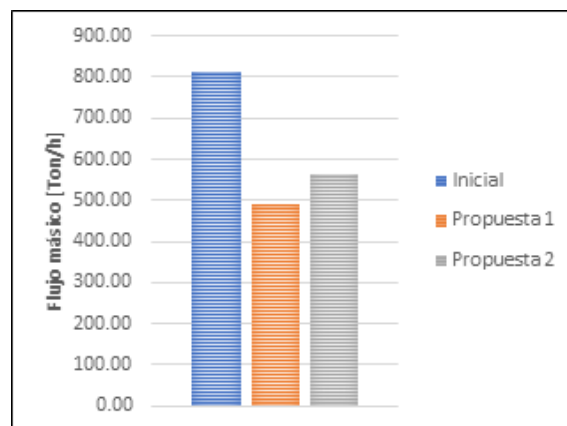
Los datos necesarios de las corrientes seleccionada para servicio de calentamiento fueron extraídos de la simulación, al igual que las entalpías específicas. La diferencia de entalpías nos indicó el calor latente que se aportó por cada kg de cada corriente caliente. La diferencia de temperaturas entre las corrientes frías y las corrientes calientes para cada intercambiador de calor, fueron determinantes para descartar las corrientes frías que no pueden ser calentadas con la corriente caliente.

Los resultados determinaron que la diferencia de temperatura para cada intercambiador de calor fue menor al valor establecido para el  $\Delta T_{\text{mínima}}$ , por lo tanto, la corriente

LS3 quedo descartada para realizar la función de servicio de calentamiento.

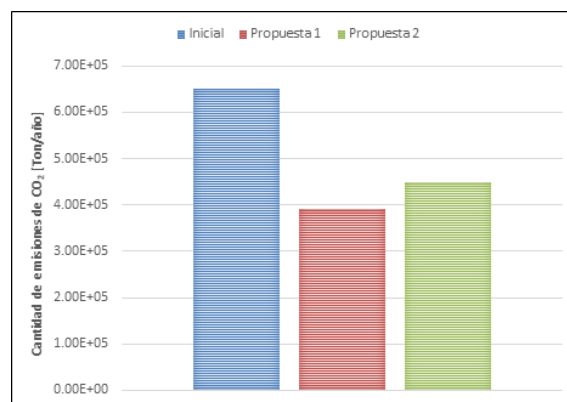
Para la propuesta 1, seleccionamos las corrientes frías acorde al orden en que se encontraban y para la propuesta 2 las seleccionamos con base a la mayor demanda de flujo másico de vapor requerido de LS1 o LS2

En la Figura 3 se presenta el ahorro de servicio de calentamiento externo inicial comparada contra el proceso con integración energética fue de, para la propuesta 1 fue 324.57 Ton/h, reduciendo un 39.89% y la propuesta 2 fue 251.91, reduciendo un 30.96%.



**FIGURA 3. Servicio de calentamiento externo.**

El porcentaje de ahorro de en la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub> anual fue de 39.89% para la propuesta 1 y 30.96% para la Propuesta 2, como se muestra Figura 4.



**FIGURA 4.. Emisiones de CO<sub>2</sub> generadas al año.**





**TABLA 7.-Comparación de resultados.**

N°Corriente	Intercambiador de calor	Inicial	Propuesta 1	Propuesta 2
		$\dot{Q}_{cfria}$ [kJ/h]	$\dot{Q}_{cfria}$ [kJ/h]	$\dot{Q}_{cfria}$ [kJ/h]
1	CAL	1.25E+08	LS1	1.25E+08
2	Condenser@C-1	8.80E+07	8.80E+07	8.80E+07
3	Condenser@C-2	8.21E+07	LS1	LS1
4	Condenser@C-3	5.40E+07	LS2	LS2
5	Reboiler@C-1	3.54E+08	3.54E+08	3.54E+08
6	Reboiler@C-2	3.80E+08	3.80E+08	3.80E+08
7	Reboiler@C-3	2.45E+08	LS2	LS1
8	Reboiler@C-DESH	8.10E+07	8.10E+07	LS2
9	Reboiler@C-MEG	8.99E+07	LS1	8.99E+07
10	Reboiler@C-DEG	2.73E+06	LS2	LS2

## 6. CONCLUSIONES

Se realizó la simulación del proceso de transformación del óxido de etileno lo cual ayudo a resumir las posibles situaciones reales que se presentaron en función a las variables y condiciones de operación que fueron establecidas para el caso de estudio, al igual nos proporcionó los datos necesarios de las corrientes que se analizaron para la integración energética.

Por medio de la integración energética se generaron dos propuestas, donde se reduce el consumo de servicio externo de calentamiento y las emisiones de CO<sub>2</sub> producidas en el proceso de generación de dicho servicio.

La propuesta 1 tuvo un porcentaje de disminución de servicio de calentamiento de fuente externa de 39.89% en comparación con el proceso sin integración energética. En el caso de la propuesta 2 la disminución fue de 30.96%.

El ahorro obtenido las propuestas es significativo, pero no quiere decir que sea rentable para el proceso. Para considerar la elección de una de estas propuestas, es necesario un análisis económico más específico con base al tamaño y diseño del intercambiador de calor y el consumo de los servicios de calentamiento.

## REFERENCIAS

- [1]. JOM, E. Obtenido de <https://www.jom.es/tipos-energia-utilizadas-procesos-industriales/#:~:text=Luego%20de%20la%20revolu,ci%C3%B3n%20industrial,como%20fuente%20principal%20para%20obtenerla>. 24 de Abril de 2018.
- [2]. Rolando Flores, J. Modelos de optimización para la gestión de inversiones en fuentes de energía con énfasis en energías renovables. Tesis. Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe , Argentina (2014).
- [3]. M.Murphy, R. (2007). Introducción a los procesos químicos principios, análisis y síntesis. México .D.F: McGraw-Hill Interamericana.
- [4]. Del valle Corte, H., & Vidal Martínez, A. (2018). Planta lanta de producción de etil-glicol (etano-1,2-diol) a partir de óxido de etileno. Tesis. Universidad de Santiago de Compostela.
- [5]. Rolando Flores, J. Modelos de optimización para la gestión de inversiones en fuentes de energía con énfasis en energías renovables. Tesis. Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe , Argentina (2014).
- [6]. M.Murphy, R. (2007). Introducción a los procesos químicos principios, análisis y síntesis. México .D.F: McGraw-Hill Interamericana.
- [7]. INEGI. (2014). La industria química en México 2014. Obtenido de [http://internet.contenidos.inegi.org.mx/contenidos/productos/prod\\_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/nueva\\_estruc/IQM/702825072490.pdf](http://internet.contenidos.inegi.org.mx/contenidos/productos/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/nueva_estruc/IQM/702825072490.pdf)
- [8]. Brugués. (12 de Noviembre de 2020). BRUGUÉS Chemicals in motion. Obtenido de <http://www.brugues.com/es/noticias/los-glicoles>
- [9]. Naturgy. (s.f.). Naturgy. Recuperado el 09 de abril de 2021, de [https://www.naturgy.es/empresas/blog/tecnologias\\_eficientes/generacion\\_vapor](https://www.naturgy.es/empresas/blog/tecnologias_eficientes/generacion_vapor)





- [10]. Q. Kern, D. (1999). Procesos de Transferencia de Calor. México: Continental.
- [11]. Holman, J. (1999). Transferencia de calor. México: McGraw Hill.







## POLYHYDROXIALKANOATES IN *ARTHROSPIRA MAXIMA* CULTURED IN A BATCH PHOTOBIOREACTOR

OMAR CASTILLO-RAMÍREZ, ALEJANDRO HERNANDEZ- ESTEVEZ, AND  
HUGO VELASCO-BEDRÁN

Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Ciudad de México. CP México

Autor de Correspondencia: Hugo Velasco-Bedrán (e-mail: hvelasco@ipn.mx).

**ABSTRACT** The research here reported focuses on the biosynthesis of polyhydroxialkanoates (PHA). These are widely found in heterotrophic and autotrophic prokaryotes, and even in some prokaryotic microorganisms. Its chemical nature is a polyester of short to medium length alkanolic monomers carrying both a carboxyl and a hydroxyl groups in their molecule. The polymers display thermophysical properties which makes them candidates to replace oil-derived polymers advantageously due to their biodegradability. The research presents a model of the photosynthetic physiology of *Arthrospira maxima* focusing on its ability to accumulate carbon, nitrogen and energy containing metabolites. It also reports the experimental findings of a batch culture of *A. maxima* in a photobioreactor and the measured storage of a lipidic intracellular polymer. The process for its extraction is reported as also the results of identification analysis, which point to its possible identification as polyhydroxybutyrate, a valuable commodity in recent years. A related strain, *Arthrospira platensis* has been reported as producer of polyhydroxybutyrate (1, 2). To our knowledge, this is the first report on *Arthrospira maxima* as a producer of polyhydroxybutyrate.

**KEY WORDS:** polyhydroxyalkanoates, bioplastics, *Arthrospira maxima*.

**1. INTRODUCTION.** Polyhydroxialkanoates (PHA) are ubiquitous intracellular metabolites in autotrophic, heterotrophic and phototrophic bacteria, with a stress resistance role in the physiology of the organisms (3, 4).

These metabolites are stored intracellularly and might constitute a significant fraction of cell mass, though their intracellular concentration varies greatly in the course of a population history. Their chemical nature is that of a polyester, the monomer units being a short to medium length hydroxialcanoic acid, whose hydroxi- portion links to the carboxyl- portion of another monomer through an ester bond.

The polymer may consist of a single monomer or include different monomer compound units. The chain length can amount to  $10^3$  to  $10^4$  monomer units. PHA can account for up to 75 % of cell mass, though apparently not more than 40 % of the cell volume (5, 13).

Their physiological role is multiple, for these polymers function as carbon and energy storage and offer resistance to osmotic stress and to UV radiation (6). In nitrogen-deprivation culture, the cell accumulates them and in a nutrient-balanced medium, the microorganism metabolizes the polymer and its cellular concentration drops.

The most common and shortest monomer is 3-hydroxybutyric acid (3-HBA) forming polyhydroxy-butyrate (PHB): Its biosynthetic pathway involves Acetyl-CoA dimerized into Acetoacetyl-CoA. This four carbon-atom compound is reduced via NADHP to 3-HBA leading to enzymatic polymerization (7). The reverse path of depolymerisation ends in Acetyl-CoA, a central building block for numerous cellular constituents.

Cyanobacteria store PHB and other PHA, synthesizing them along the pathway described in the previous paragraph. An interesting difference is that for autotrophs, costly substrates must be supplied as substrates, while for phototrophs; only CO<sub>2</sub> and radiation in the visible spectrum are needed.

This is interesting for PHA present physical properties resembling those of petroleum-derived polymers employed for plastics manufacture. See Table I. The imminence of reaching the peak-oil and ecological considerations trigger the research for PHAs as bioplastic raw materials. The trend for bioplastics usage is strategic worldwide, and the opportunity for using abundant and low-cost substrates for bioplastics production process is most attractive.

Reports for PHB accumulation in the cyanobacterium *Arthrospira platensis* and the pertinent production processes have been published (2, 8). The indigenous species to Mexico, *Arthrospira maxima* has not been examined regarding this trait. The present research addresses this issue.



Table I. - Thermophysical properties of several PHAs compared to polypropylene. PHBHx is the polymer of a mixture of butyric and hexanoic hydroxiacids. PHB4B is the polymer of a blend of 3-HBA and 4-hydroxibutyric acid (Bajali, 2013).

Properties	PHB	PHB4B	PHBHx	Polypropylene
Melting point (°C)	177	150	127	176
Freezing point (°C)	2	-7	-1	-10
Density(g/cm <sup>3</sup> )	1.25	/	/	0.9
Crystallinity (%)	60	45	34	50-70
Stress resistance (MPa)	43	26	21	38
Rupture extension (%)	5	444	400	400

## 2 MATERIALS AND METHODS.

### Materials.

Zarrouk medium was used for culture propagation (10).

For monomer identification, a Sigma Aldrich PHB standard was employed.

Sudan Black B stain from Sigma Aldrich was used for PHA identification.

Compressed-air utility was sparged into the bioreaction vessel for mixing.

### Analytics.

Standard plot. Take aliquot samples of culture and dilute to a spectrophotometer reading suitable for Lambert-Beer Law. Set the reading to zero with medium at 600 nm. Dilute the culture into seven different dilutions and read in the spectrophotometer. An aliquot of each dilution is dried for 24 h at 100 °C in constant weight dishes to calculate the corresponding concentrations. Plot.

Biomass concentration. Dilute culture samples to the pertinent spectrophotometer reading. Use to calculate the concentration by the standard plot.

Staining procedure for PHA identification. Dissolve 0.1 g of Sudan Black stain in 1 mL ethyl acetate and add 9 mL de ethylenglycol. Smear culture liquid on a cover glass and cover with the staining solution heating softly for three min. Rinse the stain with toluene and dry. Stain with safranin solution and observe at the microscope with the immersion lens. Cells stain in pink and PHA granules blackish-gravy.

PHA extraction. Sonicate during 0 min, (blank), 1 min, 2 min, 3 min and 4 min each, at 130 watts (100% power) 30 mL of the cell suspension. Add 1.0 mL chloroform per mg cell mass stirring for 15 min. Centrifuge at 2500 rpm for 20 min at ambient temperature. Reject the supernatant and add 10 mL methanol/ per mL coliform previously added, during 12 h at 4 °C to precipitate the PHA. Centrifuge at 2500 rpm for 15 min., discard the supernatant and evaporate the solvent at 60 °C to constant weight.

Infrared spectroscopy. Scan the extracted PHA along with the PHB standard with potassium bromide in 10 mg pellets, in a spectrophotometer with Fourier transform. 25 scans are performed in the interval between 4000 - 400 cm<sup>-1</sup> (11).

### Methods.

The cyanobacteria population was cultured in a batch process in 3 L tubular photobioreactor at room temperature. The annulus photobioreactor has a hollow cylindrical centre to house a neon lamp to provide a uniform radiation to the cells. See Figure 1.

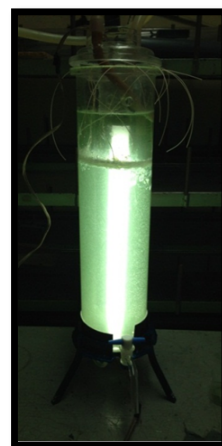


Figure 1.- Annulus 3 L photobioreactor in batch culture operation. A neon lamp radiates the cell suspension being mixed by air sparged at the bottom.

## 3 RESULTS

Metabolic model for the photosynthetic metabolism of *Arthrospira sp.* The physiology of photosynthetic cyanobacteria involves four key inputs: the carbon source, the radiant energy source, the hydrogen source and the nitrogen source needed to synthesize biomass of elemental composition CH<sub>1.8</sub>O<sub>0.5</sub>N<sub>0.2</sub>. These are shown, along with the main metabolic pathways as Figure 2.



The metabolic network in Figure 2 shows that the intracellular carbon flow feeds four possible paths: glucose storage, PHA storage, and cyanophycin storage and growth. Glucose stock is a carbon source, while PHA is an energy source. Cyanophycin is a paired polymer of arginine and aspartic acid and hence a nitrogen source. All these allow for survival in a poor environment. It is apparent that an increase in their intracellular concentration entails poor or no growth.

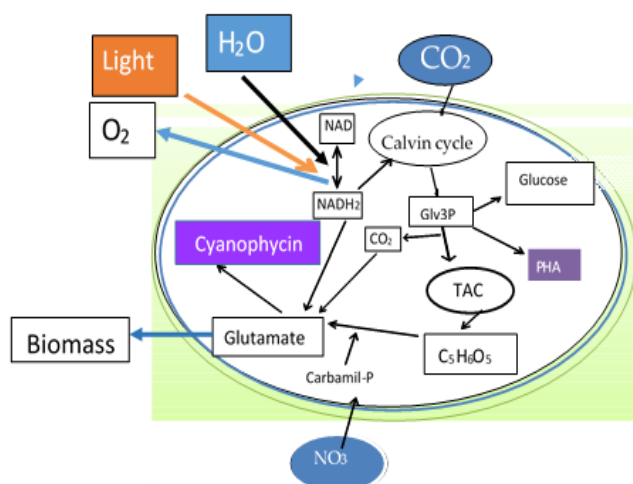
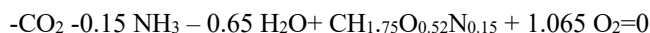


FIGURE 2.- The four inputs in the photosynthetic metabolism of *Arthrospira*: radiant energy (light), water as a source of hydrogen, carbon dioxide as a carbon source and nitrate as a nitrogen source. The main metabolic pathways are outlined. Gly 3-P symbolizes glyceraldehyde 3 phosphate.  $C_5H_6O_5$  stands for  $\alpha$ -ketoglutaric acid. TAC represents the tricarboxylic acid cycle.

An elemental and redox-potential conservation for the photosynthetic metabolism of *Arthrospira maxima* yields the following equation (1): of the black-box approach to the stoichiometry. Inputs to the over-all bioreaction have a minus sign and outputs have a positive sign. Mass is conserved so the algebraic sum is zero.



Equation (1)

This approach supposes that the cell composition remains constant. We know by the following experimental results that this is not the case. Nevertheless, the equation tells us that if the carbon flow inside the cell is diverted to cyanophycin, glucose or PHA this is at the cost of diminished

growth; put another way: lesser or no growth allows for storage compounds accumulation.

**Experimental results.** *Arthrospira maxima* was cultured in the photobioreactor for 103 days in Zarrouk medium. The biomass concentration in the bioreactor was measured at days eleven, twenty first, twenty fourth and one hundred and three, and the PHA content was extracted and weighed. Figure 3 shows the growth kinetics.

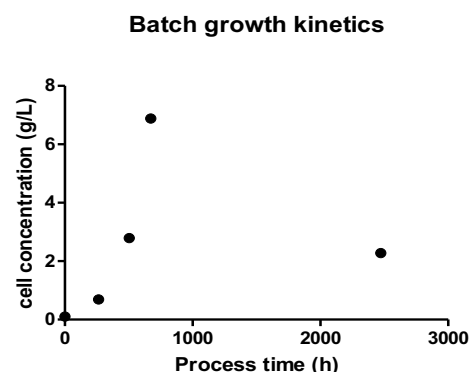


FIGURE 3.- Cell concentration kinetics during batch growth of *Arthrospira maxima* in a photobioreactor and in photosynthetic metabolism.

Several assays and procedures led to the optimization of the extraction procedure for PHA retrieval. These are shown in table II:

Table II.- Optimized sonication power, and chloroform ratios to biomass for extraction and methanol for precipitation.

Sonication power (Kj/mL)	mL Chloroform/mg <sub>bm</sub>	mL Methanol / mL Chloroform
0.520	0.45	1

Samples of the biomass cultured at days 28 and 103 were ruptured, the lipidic material was extracted with chloroform and its solution was precipitated by methanol addition. The cell concentration was measured by spectrophotometry. The cell and PHA concentrations were used to calculate the intracellular PHA content ( $\epsilon_{PHA}$ ) and the PHA productivity: the PHA mass production rate per unit bioreactor volume ( $\Omega_{PHA}$ ).

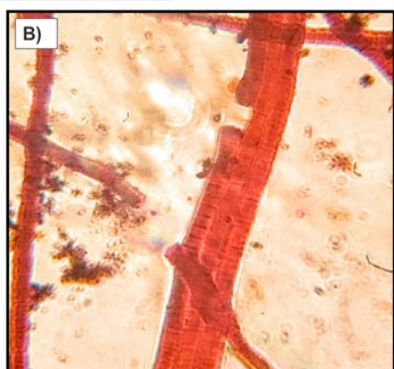
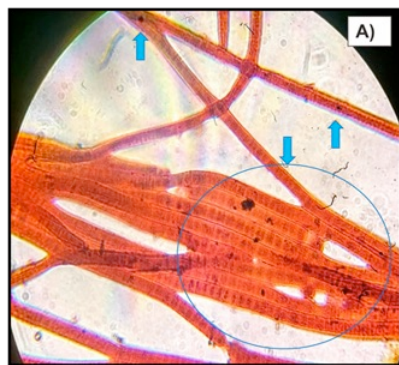
The results are shown in Table III.



Table III.- Biomass and PHA concentrations at different process times, and the intracellular PHA content and PHA process productivity.

Process time (d)	Biomass (g/L)	PHA extracted (g/L)	$\varepsilon_{\text{PHA}}$ (g <sub>PHA</sub> /g <sub>bm</sub> )	$\Omega_{\text{PHA}}$ (g <sub>PHA</sub> /L-d)
28	6.884	1.630	0.237	0.058
103	2.283	0.863	0.378	0.008

The highest PHA intracellular concentration is found at the process time with a diminished biomass concentration in the medium and a negative growth rate, as the Figure 3 shows. In accordance to the metabolic model summarized in equation (1), carbon is not being used for growth, but to store energy and carbon. Observe that a significant proportion of cell mas is presumably a PHA (24 to 38 % cell weight). The calculated productivity guides the design of a production process.



FIGURES 4 and 5.- Micrographs at 100x amplification of *Arthrospira* cells stained with Sudan Black, showing black inclusion bodies of lipidic character.

The culture was stained with a Sudan Black pigment specific for lipidic material. The micrographs of the cells show spots

in their cytosol, pointing to presumably PHB intracellular presence. See Figures 4 and 5.

The lipidic material was retrieved from the ruptured cells and stained with Nile Blue pigment (specific for PHB, (11, 14) and subject to a spectrophotometric scan, along with a PHB standard. The absorbance peak for the PHB-Nile Blue complex is at 580 nm. Figure 6 shows the plot of the readings.

Absorbance of the sample and PHB standard

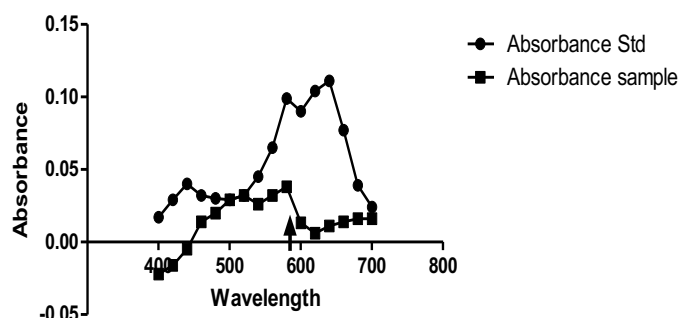


FIGURE 6.- Plot of spectrophotometer absorbance at varying wavelengths (nm) for lipidic material extracted from the cells and a PHB standard stained with Nile Blue pigment. The arrow points to the 580 nm wavelength specific for the PHB-Nile Blue complex.

Both plots show a peak at the 580 nm wavelength pointing to the lipidic material biosynthesized by *Arthrospira maxima* and extracted to be PHB. This polyhydroxyalkanoate has also been reported to be synthesized by *Arthrospira platensis*.

## 4. CONCLUSIONS

*Arthrospira maxima* accumulates PHAs (very probably PHB) which are currently a research trend, for they display properties which places them as substitutes for oil derived polymers advantageously, as they are produced from renewable resources and are biodegradable. A further advantage is that in this case, these valued polymers are synthesized from CO<sub>2</sub>, water and light.

The modelling and experimental research show that the metabolite of interest is accumulated in stressful environments leading to poor growth (15).

This research reports that PHA amounts up to 40 % of dry cell weight and outlines the route to production process design.





## 5. BIBLIOGRAPHY

- 1.- Fernandes da Silva, M., Casazza A., Ferrari P. F., Perego P., Pedrosa Bezerra R., Attilio Converti A., Figueiredo Porto A. (2016). "A new bioenergetic and thermodynamic approach to batch photoautotrophic growth of *Arthrospira (Spirulina) platensis* in different photobioreactors and under different light conditions" *Bioresource Technology* 207 220–228.
- 2.- Jau M., Yew, S., Toh, P., Chong, A., Chu, W., Phang, S., Najimudin, N., Sdesh K. (2005). *Biosynthesis and mobilization of poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) by Arthrospira platensis*. *International Journal of Biological Macromolecules* 36, pp. 144-151.
- 3.- Obruca, S., Sedlacek, P., Slaninova, E., Fritz, I., Daffert, C., Meixner, K., Sedrlova, Z., Koller, M. (2020) "Involvement of polyhydroxyalkanoates in stress resistance of microbial cells: Biotechnological consequences and applications". *Applied Microbiology and Biotechnology*. (104): 4795–4810.
- 4.- Wang, Q., Yu, H., Xia, Y., Kang, Z., Qi, Q. (2009) "Complete PHB mobilization in *Escherichia coli* enhances the stress tolerance: a potential biotechnological application" *Microbial Cell Factories*, 8:47 doi:10.1186/1475-2859-8-47.
- Novel unexpected functions of PHA granules
- 5.- Suriyamongkol, P., Weselake R. Narine, S., Moloney, M., Shah, S. (2007) "Biotechnological approaches for the production of polyhydroxyalkanoates in microorganisms and plants — A review". *Biotechnology Advances* 25 148–175.
- 6.- Johnson, K., Kleerebezem, R., van Loosdrecht, M. C.M (2010) "Influence of ammonium on the accumulation of polyhydroxybutyrate (PHB) in aerobic open mixed cultures" *Journal of Biotechnology* 147) 73–79.
- 7.- Lu, J., Tappel, R. C., Nomura, C. T. (2009) "Mini-Review: Biosynthesis of Poly(hydroxyalkanoates)" *Polymer Reviews* 49(3) doi.org/10.1080/15583720903048243.
- 8.- Duangsri, C., Mudtham, N.A., Incharoensakdi, A. (2020). "Enhanced polyhydroxybutyrate (PHB) accumulation in heterotrophically grown *Arthrospira platensis* under nitrogen deprivation". *J Appl Phycol* 32, 3645–3654 <https://doi.org/10.1007/s10811-020-02272-4>.
- 9.- Balaji S., Kadiyala G., Bhaskaran M. (2013). "A review on production of poly  $\beta$  hydroxybutyrate from cyanobacteria for the production of bioplastics". *Algal Research* 2, pp. 278-285.
- 10.- Zarrouk, C. (1966). "Contribution a l'etude d'une cyanophyce. Influence de divers facteurs physiques et chimiques sur la croissance et la photosynthese de *Spirulina maxima*". Tesis de doctorado: Universidad de París.
- 11.- González, G., Meza, C., González R., Córdova, L. (2012). "Síntesis y biodegradación de polihidroxialcanoatos: plásticos de origen microbiano". Universidad de Guadalajara. Departamento de Madera, Celulosa y Papel. *Revista Int. Contam* 29 (1) 77-115.
- 12.- Saratale, R.J., Cho, S. K., Saratale, G. D., Ghodake, G. S., Bharagava R.N., Kim D. S., Nair S., Shin, S. H., (2021) "Efficient bioconversion of sugarcane bagasse into polyhydroxybutyrate (PHB) by *Lysinibacillus sp.* and its characterization". *Bioresource Technology* 324 124673.
- 13.- Obruca, S., Sedlacek, P., Mraveca, F., Krzyzanek, V., Nebesarova, Ota Samek, J., Kucera, D., Benesova, P., Hrubanova, K., Milerova, M., Marova, I. "The presence of PHB granules in cytoplasm protects non-halophilic bacterial cells against the harmful impact of hypertonic environments". *New Biotechnology* 39 (2017) 68–80.
- 14.- Rojas de Gáscue B., Manosalva J., Liendo G., Nonato R., Rossell C. (2000). Caracterización a partir de la microscopia óptica de luz polarizada, las propiedades térmicas y la espectroscopia del termoplástico biodegradable PHB. *Revista latinoamericana de metalurgia y materiales*, 20 (2), pp.
- 15.- Fradinho, J.C., Reis, M.A.M., Oehmen, A (2016) "Beyond feast and famine: Selecting a PHA accumulating photosynthetic mixed culture in a permanent feast regime" *Water Research* 105 421-428.







## Desarrollo de un modelo matemático para la simulación de una planta de deshidratación tipo túnel manejada con energía solar

H.E. GONZÁLEZ BRAVO\*<sup>1</sup>, J. RAMÍREZ MUÑOZ<sup>1</sup>, A. LÓPEZ YAÑEZ<sup>1</sup>, N. VÁZQUEZ ESPINOZA<sup>1</sup>, O. GARCÍA VALLADARES<sup>2</sup>, I. PILATOWSKY FIGUEROA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>División de Ciencias Básicas e Ingeniería, UAM Unidad Azcapotzalco, Av. San Pablo #180 Col. Reynosa Tamaulipas, CDMX, 02200

<sup>2</sup>Instituto de Energías Renovables, UNAM, Priv. Xochicalco s/n col. Azteca, Temixco, Mor, México, 62588

<sup>3</sup>Investigador Centro de Investigación en Ingeniería y ciencias Aplicadas de la UAEM, Av. Universidad 1001 Chamilpa, 62209 Cuernavaca, Morelos

Autor de Correspondencia: Humberto Eduardo González Bravo (e-mail: \*hegb@azc.uam.mx).

### RESUMEN

La deshidratación de alimentos es una técnica ocupada frecuentemente como método de conservación. Se sabe que es un proceso de alta intensidad energética. La mayor parte de las veces, dicha energía es proveniente de combustibles fósiles. Lo anterior, trae consigo altos costos del producto debido al uso de combustibles fósiles y la huella de carbono derivada del proceso de combustión para generación de calor. Esta área se ha abordado a un alto nivel de detalle. Sin embargo, gran parte de los trabajos son relacionados a deshidratadores solares de escala doméstica y comercial. Por otro lado, el campo industrial ha sido escasamente analizado. Este trabajo se enfoca en el desarrollo de un modelo matemático de una planta deshidratadora de alimentos de escala industrial, que permite predecir el comportamiento energético de la misma. Se analiza el impacto del flujo másico de aire de entrada a los captadores y la tasa de recirculación en la temperatura y humedad a la entrada del túnel de secado. Lo anterior, con la finalidad de establecer límites de operación que posteriormente permitan reducir las necesidades energéticas de la planta.

**PALABRAS CLAVE:** Modelo matemático, Secado solar, Deshidratación de alimentos, Energía solar.

### 1. INTRODUCCIÓN

El proceso de deshidratación de alimentos es una técnica de conservación ampliamente ocupada. Actualmente, se

muestra como una opción interesante ante la problemática de déficit de alimentos. Sin embargo, dicha operación unitaria requiere de grandes cantidades de energía, usualmente cubierta mediante el uso de combustibles fósiles, volviendo algunos productos económicamente inaccesibles para sectores de la población menos favorecidos.

No obstante, el uso de energía renovable durante el proceso de secado resulta una alternativa interesante que permite el uso de tecnologías de calentamiento maduras y de fácil acceso en el mercado nacional. Además, al requerir de combustibles fósiles sólo como energía de respaldo, el costo de producción es ligeramente afectado por la variación en el precio del energético, permitiendo mantener el precio del producto en niveles competitivos.

Existen técnicas de secado solar al aire libre que poseen como principales desventajas la falta de control sobre las variables ambientales, y la presencia de organismos patógenos que afectan a los productos. Existen indicios de instalaciones desarrolladas en el año 8,000 antes de Cristo, en el sur de Francia [1]. Algunos autores, atribuyen las primeras ideas de secadores solares cerrados a Everit y Stanley, que en 1976 desarrollaron un secador solar en forma de caja con cubierta transparente [2]. Hoy en día, existe una gran variedad de diseños y propuestas innovadoras que buscan hacer más eficientes los procesos de intercambio de calor, reduciendo el tiempo de secado y disminuyendo los costos de inversión [3], [4] y [5]. En este trabajo se presenta el desarrollo de un modelo matemático para la simulación numérica de una planta deshidratadora de alimentos realizando un estudio paramétrico que permita analizar las variables más representativas del proceso.



## 2. LA PLANTA DE DESHIDRATACIÓN DE ALIMENTOS

La planta deshidratadora que se describe en este trabajo está ubicada en Xochitepec en el Estado de Morelos dentro del Parque Científico y Tecnológico del Gobierno del Estado. Actualmente, se encuentra construida y operando casi en su totalidad. Este proyecto fue galardonado con el premio categoría plata al proyecto de desarrollo de tecnologías de energía sustentable PRODETES 2017, otorgado a la empresa modulo solar, quien formó un consorcio con el IER y el CENIDET, durante la convocatoria del Proyecto de Desarrollo de Tecnologías de Energía Sustentable (Premio PRODETES). Como una primera parte para el desarrollo del modelo matemático de dicha planta, se consideró el analizar únicamente el circuito de aire y el uso de un calentador auxiliar que brinde la energía de respaldo. El planteamiento se basa en el desarrollo de balances materia y energía por unidad de tiempo, en conjunto con una ecuación constitutiva de la cinética de secado del producto, lo cual se discute en detalle en la siguiente sección.

## 3. DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO

Un diagrama simplificado para la planta de secado se muestra en la figura 1.

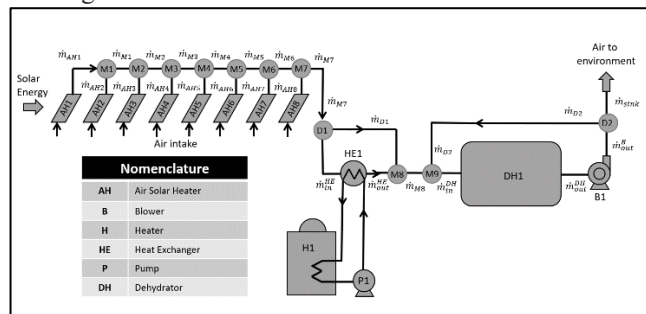


Figura 1 Diagrama de flujo de procesos simplificado para la planta deshidratadora, Xochitepec, Mor.

El sistema se compone de 8 baterías de captación  $AH_n$  con  $N = \{1, 2, \dots, 8\}$ , formadas de dos captadores solares colocados en serie, cada uno de  $2.5m^2$  de superficie de captación, un túnel de secado  $DH$  y un sistema de suministro de calor auxiliar, conformado por un calentador de agua  $H1$ , un intercambiador  $HE1$  y una bomba de recirculación de agua caliente  $P1$ . El equipo que permite la circulación de aire a través de la cámara de secado es el extractor  $B1$ . Las uniones entre dispositivos se realizan mediante 9 mezcladores  $M_z$  donde  $z = \{1, 2, \dots, 9\}$  y por su parte la separación de flujo se da mediante el uso de dos divisores  $D=\{1, 2\}$ . Acorde con la numeración presentada en la figura 1 los balances de materia y energía por unidad de tiempo se desarrollan a continuación.

### 3.1. Balance de materia y energía por unidad de tiempo en los captadores

El banco de captadores es la fuente principal de suministro de energía a la cámara de secado.

El flujo de aire es calentado en dichas unidades y es mezclado en una corriente única que más adelante entra en contacto con el producto a deshidratar.

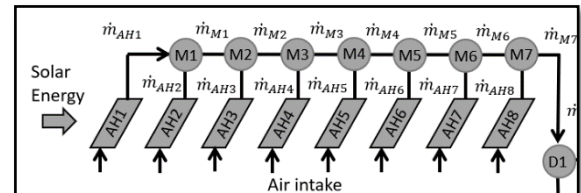


Figura 2 Banco de captadores solares de aire AH 1 al 8.

El ingreso de energía por unidad de tiempo a los captadores solares es calculado de acuerdo con la siguiente relación:

$$\dot{E}^{AHn} = \eta^{AHn} AI \quad (1)$$

Siendo  $\eta^{AHn}$  la eficiencia de captación cuyo valor es obtenido mediante una ecuación empírica,  $A$  es el área de apertura del captador mientras que  $I$  es la irradiancia cuyo valor es obtenido experimentalmente como una condición del ambiente mediante un piranómetro colocado a la misma inclinación del captador.

Para cada captador, la energía captada por unidad de tiempo puede calcularse de acuerdo con la ecuación 2:

$$\eta^{AHn} AI = \dot{m}_n^{AHn} (h_n^{AHn} - h_{amb}) \quad n \in N \quad (2)$$

Mientras que para su balance de materia por unidad de tiempo puede expresarse de una manera similar de acuerdo con la siguiente relación:

$$\dot{m}_{M7} = \sum_{n=1}^N \dot{m}_{AHn} \quad (3)$$

### 3.2. Balance de materia y energía por unidad de tiempo en los mezcladores de aire (Mz)

Los balances de materia por unidad de tiempo en los mezcladores  $M_z$  con  $z \leq 7$  se expresan en la ecuación 4:

$$\dot{m}_{AH1} + \dot{m}_{AH2} = \dot{m}_{M1} \quad (4)$$

$$\dot{m}_{AHn+2} + \dot{m}_{Mz} = \dot{m}_{Mz+1} \quad \begin{matrix} z \in Z - 2 \\ n \in N \end{matrix} \quad (5)$$

Mientras tanto, el balance de energía por unidad de tiempo queda como:

$$\dot{m}_{AH1}h_{AH1} + \dot{m}_{AH2}h_{AH2} = \dot{m}_{M1}h_{M1} \quad (6)$$

$$\dot{m}_{AHn+2}h_{AHn+2} + \dot{m}_{Mz}h_{Mz} = \dot{m}_{Mz+1}h_{Mz+1} \quad \begin{matrix} z \in Z - 2 \\ n \in N \end{matrix} \quad (7)$$

Para el último de los mezcladores, su salida  $\dot{m}_{M7}$  otorga la corriente que puede directamente ingresar al túnel si cuenta con las condiciones necesarias.

### 3.2. Balance de materia y energía por unidad de tiempo en los mezcladores 8 y 9

El mezclador 8 se ubica a la salida del intercambiador de calor y recibe las corrientes  $\dot{m}_{out}^{HE}$  y  $\dot{m}_{D1}$ , ambas provenientes del divisor 1. Su balance de materia y energía por unidad de tiempo se expresa como:

$$\dot{m}_{out}^{HE} + \dot{m}_{D1} = \dot{m}_{M8} \quad (8)$$

$$\dot{m}_{out}^{HE}\dot{m}_{out}^{HE} + \dot{m}_{D1}h_{D1} = \dot{m}_{M8}h_{M8} \quad (9)$$

La salida del mezclador 8 ( $\dot{m}_{M8}$ ) sumado a la corriente de recirculación ingresan al mezclador 9 ( $\dot{m}_{D2}$ ) para formar la corriente  $\dot{m}_{in}^{DH}$  de acuerdo con la figura 3.

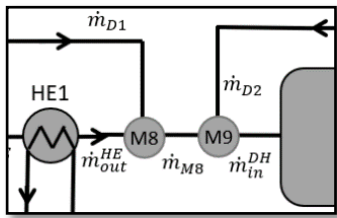


Figura 3 Corrientes que forman al mezclador M8 y M9.

De acuerdo con la figura anterior, los balances por unidad de tiempo, se pueden expresar como:

$$\dot{m}_{out}^{HE} + \dot{m}_{D1} = \dot{m}_{M8} \quad (10)$$

$$\dot{m}_{out}^{HE}\dot{m}_{out}^{HE} + \dot{m}_{D1}h_{D1} = \dot{m}_{M8}h_{M8} \quad (11)$$

### 3.3. Balance de materia y energía por unidad de tiempo en los divisores 1 y 2

El divisor 1 recibe la corriente  $\dot{m}_{M7}$  proveniente de la suma de los captadores solares y se bifurca en las corrientes  $\dot{m}_{D1}$  y  $\dot{m}_{in}^{HE}$  que existe posibilidad de pasar de manera parcial o total hacia el túnel de secado o al intercambiador de calor que brinda energía auxiliar a la corriente.

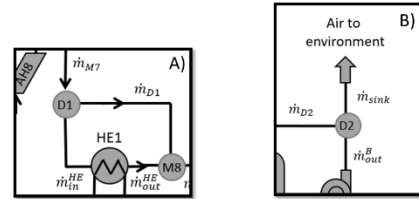


Figura 4 Corrientes que forman los divisores D1(A) y D2(B)

Por lo tanto, el balance de materia y energía por unidad de tiempo para el divisor D1 se expresa como:

$$\dot{m}_{M7} = \dot{m}_{D1} + \dot{m}_{in}^{HE} \quad (12)$$

$$\dot{m}_{M7}h_{M7} = \dot{m}_{D1}h_{D1} + \dot{m}_{in}^{HE}h_{in}^{HE} \quad (13)$$

Mientras que para el divisor D2 es:

$$\dot{m}_{out}^B = \dot{m}_{D2} + \dot{m}_{sink} \quad (14)$$

$$\dot{m}_{out}^B h_{out}^B = \dot{m}_{D2}h_{D2} + \dot{m}_{sink}h_{sink} \quad (15)$$

### 3.4. Balance de materia y energía en el intercambiador HE1

El intercambiador de calor HE1 tiene como función, suministrar energía auxiliar en caso de que la corriente de salida de los captadores no alcance la temperatura adecuada para el proceso de secado, entre 50 y 70°C. Suponiendo que la cantidad de calor intercambiado sólo se da entre corrientes:

$$Q_{aux} = Q_{intercambio} \quad (16)$$

Así el flujo de calor auxiliar se calcula como:

$$Q_{aux} = \dot{m}_{in}^{HE}(h_{out}^{HE} - h_{in}^{HE}) \quad (16a)$$

Dado que el dispositivo tiene corriente única, el balance de materia se expresa como:

$$\dot{m}_{in}^{HE} = \dot{m}_{out}^{HE} \quad (17)$$

### 3.5. Balance de materia y energía por unidad de tiempo en el túnel de secado

El túnel de secado es el corazón del sistema y requiere de un tratamiento especial. Existen al menos dos maneras de realizar su análisis. Las posibles soluciones surgen de la forma en la que se define el sistema. Tomando como sistema sólo el aire al interior del túnel y excluyendo los gabinetes y el producto deshidratado, el flujo de agua en estado de vapor, proveniente del producto deshidratado  $\dot{m}_w^{DH}$  se incorpora al sistema como un mezclador formando la corriente  $\dot{m}_{out}^{DH}$ .

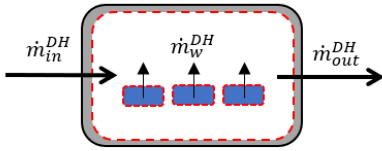


Figura 5 Defir

Es necesario recordar que la corriente de aire en  $\dot{m}_{in}^{DH}$  posee un contenido de humedad al que se le incorpora una corriente de agua en forma de vapor proveniente del producto deshidratado. De acuerdo con lo anterior, el balance de materia por unidad de tiempo en estado estacionario para el componente agua puede calcularse como:

$$\dot{m}_{in}^{DH} \omega_{in}^{DH} + \dot{m}_w^{DH} = \dot{m}_{out}^{DH} \omega_{out}^{DH} \quad (18)$$

Por lo tanto, si se conoce la corriente de vapor que sale del producto deshidratado, es posible determinar la humedad de salida, mientras que la corriente de aire seco se mantiene constante entre  $\dot{m}_{in}^{DH}$  y  $\dot{m}_{out}^{DH}$ .

Por su parte, el balance de energía por unidad de tiempo considerando que el sistema no tiene acumulación dentro del túnel y desprecia las pérdidas de calor por paredes, se expresa como:

$$\dot{m}_{in}^{DH} h_{in}^{DH} + \dot{m}_w^{DH} h_w^{DH} = \dot{m}_{out}^{DH} h_{out}^{DH} \quad (19)$$

Para determinar la cantidad de vapor en  $\dot{m}_w^{DH}$  que se incorpora al sistema, se empleó un modelo semi-empírico, basado en experimentos con secado de chile rojo y la Ley de Enfriamiento de Newton [6], [7]. A dicho modelo se le conoce como modelo de Lewis y describe la cinética de secado de un producto, lo cual se detalla a continuación.

### 3.6. Cinética de secado del producto

El modelo ocupado para describir la velocidad de secado se representa mediante la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dM}{dt} = -kt \quad (20)$$

Donde M el contenido de humedad en base seca, t es el tiempo y k es una constante empírica, que describe la velocidad del proceso. Para este caso, k es calculada mediante la siguiente relación en unidades de  $\text{min}^{-1}$  [6]:

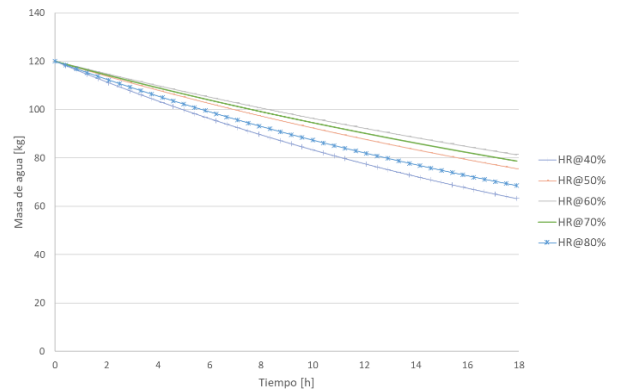
$$k = 0.0034484 - 0.000222 * T_{17a} + 0.00000366 * T_{17a}^2 - 0.007085 * HR_{17a} + 0.00572 * HR_{17a}^2 + 0.002738 * v_{17a} - 0.001235 * v_{17a}^2 \quad (21)$$

Siendo  $T_{in}^{DH}$ ,  $HR_{in}^{DH}$ ,  $v_{in}^{DH}$  la temperatura, humedad relativa y la velocidad de aire a la entrada del túnel. Las unidades de la constante cinética se encuentran en  $1/\text{min}$ .

Resolviendo (20) mediante separación de variables y estableciendo como condición inicial que M en el tiempo  $t=0$  es igual a  $M_i$  (Contenido de humedad inicial en base seca), la función de solución se expresa como:

$$M = M_e + (M_i - M_e)e^{-kt} \quad (22)$$

Tomando en cuenta que  $M_e$  es el contenido de humedad de equilibrio en base seca, la función presentada permite conocer la relación de masa de agua líquida respecto al producto seco, en cualquier instante de tiempo. Al multiplicar dicha cantidad por la masa de producto seco ( $m_d$ ) se determina solo el contenido de agua líquida.



Derivando 22, es posible conocer la velocidad de salida del agua desde el producto deshidratado, de tal suerte que el flujo de masa que sale con respecto al tiempo se calcula como:

$$\frac{dm_w^{DH}}{dt} = \dot{m}_w^{DH} = m_d * k(M_i - M_e)e^{-kt} \quad (23)$$

Siendo (23) la ecuación que describe el flujo de agua que fluye del producto que está siendo deshidratado pudiendo adaptarse mediante su constante cinética a diferentes productos cuando se modifican sus parámetros experimentales.

### 3. Discusión de resultados



Empleando la ecuación 22 y 23, se realizó un análisis paramétrico que define la influencia de las variables de temperatura, humedad relativa y velocidad presentes en la constante cinética, en el tiempo de secado (ver figura 6).

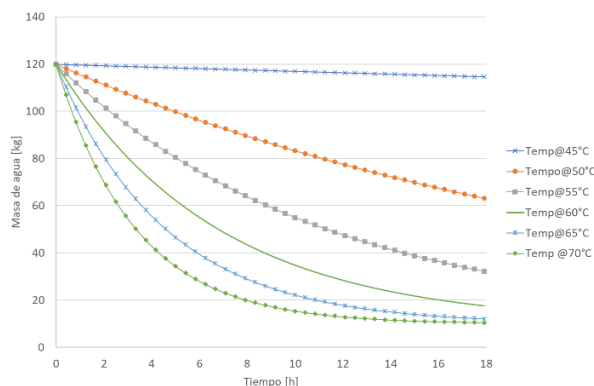


Figura 6 Comportamiento de la masa de agua líquida en el producto a diferentes temperaturas estimado en 5h de secado

Lo anterior considerando un peso inicial del producto de 150kg, un contenido inicial y de equilibrio en base húmeda de 80% y 25% respectivamente, humedad relativa a la entrada de 40% y una velocidad de 0.5 m/s. Resulta lógico observar que mientras mayor es la temperatura de secado, menor es la cantidad de agua líquida presente en el producto, para el mismo tiempo de secado. Para todos los casos el inicio de la masa es a 120kg correspondiente al 80% del contenido humedad base húmeda. Mientras tanto, la masa final de agua líquida en el producto se estima a 18h del proceso de secado. Con la cinética empleada, es necesario resaltar que el mayor impacto en el comportamiento de la masa de agua líquida se observa cuando se varía la temperatura y en menor grado la velocidad de viento y la humedad relativa respectivamente (ver figuras 7 y 8). De esta manera la temperatura se establece como principal factor de secado, más es la combinación de parámetros lo que resulta interesante de estudiar.

Por su parte, el comportamiento del flujo de masa de vapor saliendo del producto, se relaciona directamente con el resultado presentado en la figura 6 pues a mayor temperatura, mayor el es flujo de salida de agua como vapor del producto (ver figura 9).

Utilizando las ecuaciones 1 a 23, se desarrolló un modelo matemático utilizando EES (Engineering Equation Solver) como software de análisis del comportamiento energético de la planta de secado.

Para simplificar la resolución del problema se establecieron la mayor cantidad de condiciones en estado estacionario. Para

Figura 9 Comportamiento del flujo másico respecto del tiempo, a diferentes temperaturas de aire de secado

ello se configuró un escenario base, manteniendo constantes los siguientes parámetros tanto ambientales como de operación:

Tabla 1 Parámetros de operación y ambientales del escenario

Figura 7 Comportamiento de la masa de agua a diferentes humedades relativas a 5h de secado

base

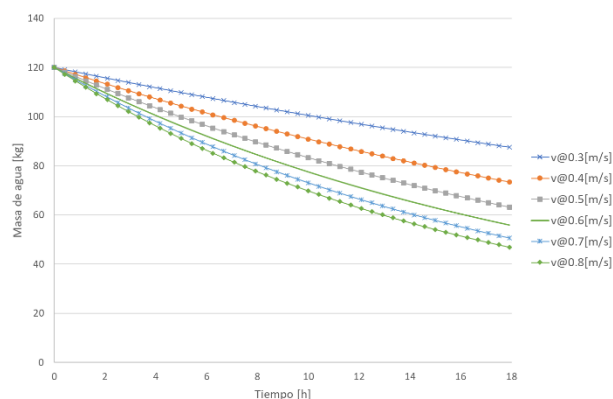
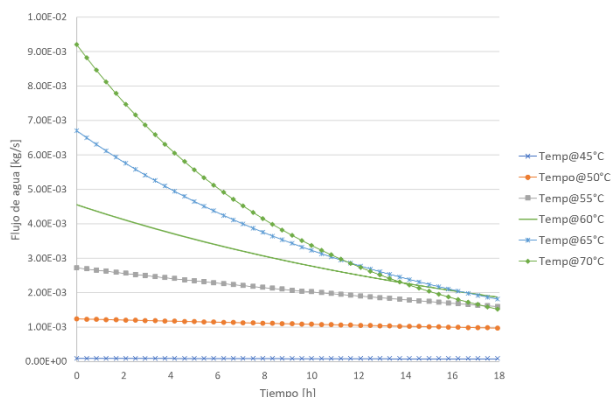


Figura 8 Comportamiento de la masa de agua a diferentes velocidades de viento a 5h de secado



Parámetro	
Temperatura ambiente	25°C
Presión atmosférica	113.6kPa
Humedad relativa ambiente	60%
Irradiancia	650 W/m <sup>2</sup>
Eficiencia de captación	45%
Flujo másico del capt. más cercano	0.095 kg/s





En el caso del flujo de aire en los captadores se asumió un 2.5% de disminución de flujo de aire privilegiando a los captadores más cercanos al ducto de aspiración.

Con dichas hipótesis se realizó un análisis paramétrico del comportamiento de las temperaturas de salida de aire en cada uno de los captadores para un rango de 0.05 a 0.11 kg/s como el flujo más alto establecido en el captador más cercano al túnel (ver figura 10).

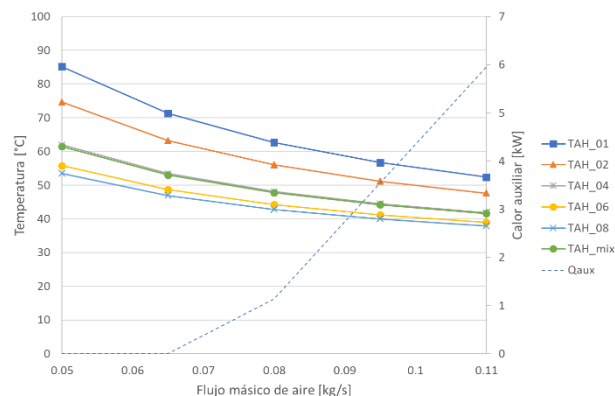
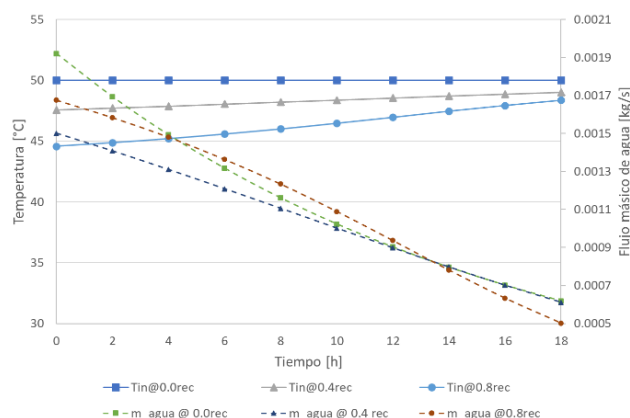


Figura 10 Comportamiento de la temperatura de salida en los captadores 1, 2, 4, 6, 8 y salida de la mezcla a diferentes flujos de aire y su influencia en los requerimientos de calor auxiliar



En la figura 10 la temperatura  $T_{AH1}$  corresponde al captador más alejado del ducto de aspiración y posee los niveles más altos de temperatura, mientras que los más cercanos, disminuyen su valor respecto al primero. También es posible observar la temperatura de mezcla ( $T_{mix}$ ) que como mínimo, se ha establecido que sea mayor a 50. En los casos en los que la temperatura de mezcla es menor al valor mínimo, la entrada de calor auxiliar aporta la potencia necesaria que como se muestra en la figura 10 crece proporcionalmente con el flujo de aire en los captadores. Por otro lado, es importante resaltar que la eficiencia de captación es inversamente proporcional a las temperaturas de operación por lo que los captadores más alejados del ducto de aspiración operan de manera menos

eficiente que los más cercanos. De la figura 10 es posible

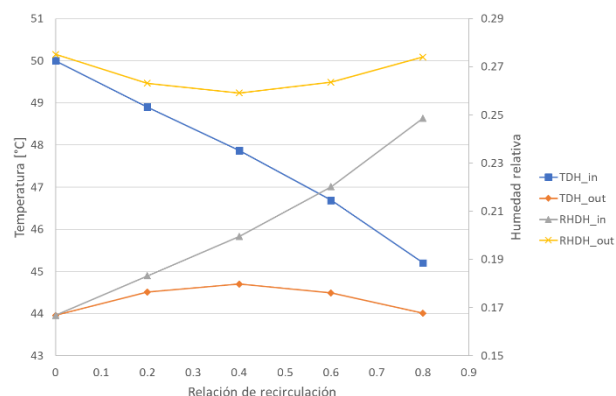


Figura 11 Comportamiento de la temperatura de entrada y salida al túnel y su impacto en la humedad relativa

concluir que flujos entre 0.05 y 0.11 kg/s aseguran que los captadores de aire, no operen a niveles por encima de 90°C mientras que, en mezcla, la temperatura se mantiene por encima de los 40°C.

Por otra parte, se analiza el comportamiento de la temperatura de entrada ( $T_{in}^{DH}$ ) y salida ( $T_{out}^{DH}$ ) al túnel respecto de la relación de recirculación, así como su impacto en la humedad de entrada ( $HR_{in}^{DH}$ ) y salida ( $HR_{out}^{DH}$ ) (Figura 11). Es necesario aclarar que la gráfica se hace para un instante de tiempo específico de 4h.

De la figura 11 es posible destacar que la temperatura de entrada ( $T_{in}^{DH}$ ) se ve afectada por la mezcla de la corriente de recirculación. Sin embargo, se mantiene a una temperatura mayor a 44°C. No obstante, la humedad relativa también se incrementa, impactando en los tiempos de secado. A pesar de ello, según la cinética empleada, la variable que presenta mayor peso resulta ser la temperatura y no la humedad relativa.

Así mismo, se analizó el comportamiento temporal de la temperatura de entrada al túnel ( $T_{in}^{DH}$ ), a diferentes relaciones de recirculación (Figura 12).

Cabe mencionar que para evitar la influencia de la temperatura posterior al mezclador 8 se fijó como mínimo una temperatura de 50°C lograda mediante el uso de calor auxiliar. Como también es posible apreciar en la figura 12, la temperatura ( $T_{in}^{DH}$ ) a diferentes niveles de recirculación va reduciendo su diferencia entre más pasa el tiempo. Lo anterior se debe a la disminución del flujo de agua en estado de vapor  $m_w^{DH}$  durante el proceso de secado. Por otra parte, se observa en la figura 12, que aproximadamente después de 8 horas de secado, la

Figura 12 Comportamiento de la temperatura de entrada al túnel a diferentes relaciones de recirculación y su influencia en el flujo másico de agua como vapor desde el producto deshidratado





cantidad de flujo de masa a una recirculación de 0.8 es mayor que a 0. Lo anterior, puede explicarse dado que la velocidad de flujo se incrementa al aumentar la relación de recirculación. Esto se logró manteniendo un flujo constante en los captadores que en este caso del captador más cercano se fijó en 0.095kg/s y mezclando el 80% del flujo a la salida del túnel. Con ello, es posible establecer como hipótesis, que existe un estado en el tiempo en el que la humedad y temperatura resultan óptimas para comenzar la mezcla con recirculación sin impactar la humedad. Así mismo, es posible establecer como segunda hipótesis que al utilizar la corriente de recirculación es viable disminuir la cantidad de energía que se requiere para el proceso de deshidratación. No obstante, es importante resaltar que puede existir un impacto en los tiempos de secado que pudieran incrementarse y por ende, los costos de operación.

## 6. CONCLUSIONES

Se realizó un primer modelo matemático basado en balances de materia y energía por unidad de tiempo que permite predecir y analizar el comportamiento energético de una planta deshidratadora de alimentos. Dicho modelo, hace referencia a los componentes de la planta deshidratadora de alimentos de Xochitepec, Mor. Utilizando una cinética semi-teórica de primer orden, se observó el comportamiento transitorio de la planta deshidratadora. Como conclusiones de este primer acercamiento es posible establecer que existen flujos mínimos adecuados para el funcionamiento de los captadores solares. Según lo analizado, es necesario comparar experimentalmente de que orden es la disminución de flujo en los captadores que se encuentran más alejados de la aspiración. Realizando las adaptaciones necesarias para que todos los captadores trabajen al mismo flujo, la eficiencia de este se incrementaría, aprovechando mejor la energía recibida. Igualmente, se resalta como una viable estrategia de uso eficiente de energía, la recirculación de aire. Según los resultados obtenidos, a pesar de la disminución de la temperatura causada por la recirculación, sus niveles se mantuvieron por encima del límite mínimo para el proceso de secado 40°C. Con el fin de afectar lo menos posible a la temperatura de entrada, se deduce que existe un punto en el tiempo que optimiza la cantidad de energía requerida bajo un cierto nivel de recirculación. Para trabajos posteriores se sugiere comparar el comportamiento de la planta, utilizando una mayor cantidad de modelos de cinética, sobre todo apoyados en los estudios experimentales con diferentes tipos de producto. Así mismo se ha sentado una antesala para realizar estudios de optimización y control que tengan como

objetivo reducir los costos de producción, apoyados en el uso eficiente de la energía disponible.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología que brinda las becas a estudiantes de posgrados pertenecientes al Programa Nacional de Posgrados de Calidad; al proyecto PAPPIT 352 tecnologías termosolares para el secado de alimentos y su integración en la industria mexicana. Así mismo, es deseo de los autores, agradecer al Dr. Rodolfo Pérez Espinoza y a la Ing. Ana Lilia César Munguía quienes han brindado apoyo durante los días que fue requerido ingresar a la planta deshidratadora, así como explicando su comportamiento y permitiendo estar presentes durante la experimentación in situ.

## REFERENCIAS Y NOTAS DE PIE DE PÁGINA

### Artículos

- [1] V. Belessiotis and E. Delyannis, "Solar drying," *Sol. Energy*, vol. 85, no. 8, pp. 1665–1691, Aug. 2011, doi: 10.1016/J.SOLENER.2009.10.001.
- [2] M. Kumar, S. K. Sansaniwal, and P. Khatak, "Progress in solar dryers for drying various commodities," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 55, pp. 346–360, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.10.158.
- [3] A. B. Lingayat, V. P. Chandramohan, V. R. K. Raju, and V. Meda, "A review on indirect type solar dryers for agricultural crops – Dryer setup, its performance, energy storage and important highlights," *Appl. Energy*, vol. 258, no. May 2019, p. 114005, 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.114005.
- [4] S. VijayaVenkataRaman, S. Iniyan, and R. Goic, "A review of solar drying technologies," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 5, pp. 2652–2670, 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.01.007.
- [5] A. G. M. B. Mustayen, S. Mekhilef, and R. Saidur, "Performance study of different solar dryers: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 34, pp. 463–470, 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.03.020.
- [6] M. A. Hossain, J. L. Woods, and B. K. Bala, "Single-layer drying characteristics and colour kinetics of red chilli," *Int. J. Food Sci. Technol.*, vol. 42, no. 11, pp. 1367–1375, 2007, doi: 10.1111/j.1365-2621.2006.01414.x.
- [7] Z. Erbay and F. Icier, "A review of thin layer





drying of foods: Theory, modeling, and experimental results,” *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 50, no. 5, pp. 441–464, 2010, doi: 10.1080/10408390802437063.



**Humberto Eduardo González Bravo.** Es profesor Asociado D de Tiempo completo en la Universidad Autónoma Metropolitana. Posee el título de Ingeniero Mecánico con especialidad en Sistemas Energéticos por la Universidad La Salle México. Cuenta con grado de Maestría en Sistemas Energéticos por el Instituto de Energías Renovables de la UNAM. Actualmente cursa el posgrado en Ingeniería de Procesos en la UAM Azcapotzalco. Ha dedicado su trabajo profesional a la realización

de estudios energéticos cuyos enfoques se dirigen a estrategias de ahorro y uso eficiente de la energía.





## Análisis de factibilidad para una planta de producción de biodiesel y glicerina a partir de aceites vegetales residuales

IVAN OMAR URIBE LÓPEZ, JOSÉ A. COLÍN LUNA,  
JULIO CÉSAR GARCÍA MARTÍNEZ Y MARGARITA MERCEDES GONZÁLEZ BRAMBILA\*

<sup>1</sup> Departamento de Energía. Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Av. San Pablo # 180, Azcapotzalco, CDMX, 02200, México

<sup>2</sup> Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional.

Autor de Correspondencia: Margarita M. González Brambila margarita.gonzalezbrambila@gmail.com

**RESUMEN** A lo largo del avance y desarrollo de las urbes mexicanas, han aumentado exponencialmente los residuos grasos dado que son generados en la preparación de alimentos, por lo que el tratamiento de estos aceites, se ha convertido en un problema para la sociedad mexicana desde hace varios años. Por lo anterior se realizó un proyecto que tiene como objetivo visualizar la factibilidad técnico – económica de la implementación de una planta de producción de biodiesel que utilice como materias primas aceites vegetales residuales, procedentes de la elaboración de alimentos.

Este trabajo se basa en los datos de una planta piloto para la producción de biodiesel diseñada para utilizar como materia prima jaboncillo y adaptada para hutilización de aceite residual. La capacidad de producción de esta planta es de 500 kg/lote. Entre los resultados obtenidos se encuentra que la venta de la mezcla B5 y de la glicerina que se obtiene como subproducto, permiten el pago de la inversión inicial dentro del mediano plazo, permitiendo que el proceso de producción sea de interés económico para posibles inversionistas. Además, el uso de estas mezclas contribuye a una reducción importante de los contaminantes de Carbono y Azufre emitidos a la atmósfera por la combustión de diésel. Así mismo se concluyó que el uso de la catálisis homogénea en un ambiente alcalino es efectivo para la transesterificación de los diversos triglicéridos presentes en los aceites vegetales de residuo. El proceso propuesto incluye el acondicionamiento del aceite vegetal residual (AVGR), así como el proceso de separación de los productos (biodiesel y glicerina), y las etapas de acondicionamiento y purificación.

### 1. INTRODUCCIÓN

#### 1.1. Biocombustibles

La disminución de las reservas de combustibles fósiles en el mundo, el alza en sus precios y su dependencia de aspectos políticos, así como la urgencia de encontrar combustibles que contribuyan en menor proporción a la generación de gases de efecto invernadero (CO, CO<sub>2</sub>, óxidos de azufre y de nitrógeno), han llevado a la búsqueda y al uso de diversos biocombustibles.

Los aceites vegetales pueden utilizarse como combustibles, sin embargo, su alta viscosidad produce que la atomización directa dentro de los motores sea muy pobre, ocasionando problemas en la operación de los motores [1]. La transformación de estos aceites en biodiesel (BD), permite reducir la viscosidad de los mismos, mejorando su rendimiento y funcionando como lubricante de los motores a diésel convencionales.

Un aspecto importante a considerar es que el uso de aceites comestibles como materia prima para la producción de BD, encarece el costo de los aceites y las materias primas a partir de las cuales se obtiene. En general el uso de productos vegetales, comestibles o no, para la producción de biocombustibles, provoca un incremento en la demanda de los mismos, el aumento en el uso de tierras de cultivo, agua y fertilizantes, todo lo cual encarece o provoca escasez alimentos. [2]

El biodiesel (BD) es una mezcla de ésteres mono alquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables, como son los aceites vegetales y las grasas animales [2]. De manera general los lípidos, llamados grasas cuando provienen de una fuente animal y aceites cuando se extraen de tejidos vegetales, son polímeros de ácidos grasos,

**PALABRAS CLAVE:** Factibilidad técnico-económica, Biocombustibles, Biodiesel, Glicerina, Transesterificación.





que en la mayoría de los casos se encuentran formando ésteres por condensación de los ácidos grasos con una molécula de glicerol. El aceite residual es el aceite vegetal que se desecha después de haber sido utilizado en la preparación de alimentos. Los aceites vegetales poseen una gran cantidad de componentes dependiendo de la semilla a partir de la cual se lleva a cabo la extracción del mismo, en general la mayoría de los aceites vegetales contienen ácidos grasos esterificados con cadenas entre 14 y 22 átomos de carbono, los cuales pueden carecer o no de dobles y triples enlaces en dichas cadenas.

Los aceites vegetales pueden utilizarse como combustibles, sin embargo, su alta viscosidad produce que la atomización dentro de los motores sea muy pobre, ocasionando problemas en la operación [4]. Por tanto, el principal objetivo de la producción de BD es bajar la viscosidad de los aceites a niveles que permitan una operación adecuada de los motores a diésel convencionales.

El costo del BD es entre 1.5 y tres veces el costo del diésel del petróleo [5] y entre el 70 y el 80 % del costo de obtención del BD lo representan las materias primas utilizadas en el proceso (aceite, alcohol y catalizador). Por otra parte, es común que los aceites utilizados en la elaboración de alimentos se descarguen al drenaje provocando serios problemas de contaminación tanto en los sitios finales de descarga del drenaje (tapando las tuberías), como en las plantas de tratamiento de agua residual [6]. Considerando lo anterior, en este proyecto se plantea el estudio de la obtención de BD a partir de aceites de desecho, específicamente aceites utilizados y desechados durante la elaboración de productos comestibles.

## 1.2. Transesterificación

El BD se puede obtener por medio de la transesterificación de los triglicéridos y por la esterificación de los ácidos grasos libres en presencia de un agente donador de grupos metilo (normalmente un alcohol), mediante métodos químicos y bioquímicos, en función del catalizador que se utilice:

1) Por reacción química en un sistema homogéneo. Si la concentración de ácidos grasos libres en el aceite es menor o igual al 1.5 % se recomienda utilizar como catalizador un ácido fuerte [6]; en el caso contrario se prefiere una catálisis básica, la cual presenta mayores velocidades y rendimientos de reacción. Aunque, en la reacción de transesterificación, la relación estequiométrica alcohol : triglicérido es de 3:1, se

recomienda utilizar un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio de la reacción hacia la formación de productos. Los productos finales de la reacción son tres moléculas de BD o acil éster del ácido graso correspondiente y una molécula de glicerina, por cada molécula de triglicérido que reacciona. La temperatura de reacción varía entre 40 y 60 °C. Uno de los principales problemas en estos sistemas de reacción es que la presencia de agua durante la reacción produce jabones en lugar de BD.

- 2) Por reacción química en un sistema heterogéneo. Estos sistemas utilizan catalizadores sólidos como óxidos de zirconio o de zirconio sulfatado, nitratos de potasio soportados sobre zeolitas, entre otros. Las condiciones de reacción son más severas, varían entre 200 y 500 °C. Sin embargo, se ha reportado que la purificación del BD es más rápida y que los rendimientos son mejores.
- 3) Por reacción enzimática. Las lipasas son enzimas (éster hidrolasas carboxílicas) que se encuentran normalmente en las células y se encargan de descomponer los triglicéridos en ácidos grasos libres, mono y di glicéridos en presencia de agua, como parte del metabolismo celular de los lípidos.

El contenido de ácidos grasos libres en el aceite residual es menor del 1 %, por lo que la obtención de **BD** se lleva a cabo por la reacción de transesterificación con catalizador básico (hidróxido de sodio). La reacción de transesterificación es un conjunto de tres reacciones reversibles consecutivas como se muestra en la figura I, donde **TG** representa los triglicéridos, **A** al alcohol, **DG** a los di glicéridos, **GLI** a la glicerina y **E** a los ésteres de todos los ácidos grasos correspondientes o **BD**.



Figura I. Mecanismo de reacción de transesterificación

## 2. METODOLOGÍA

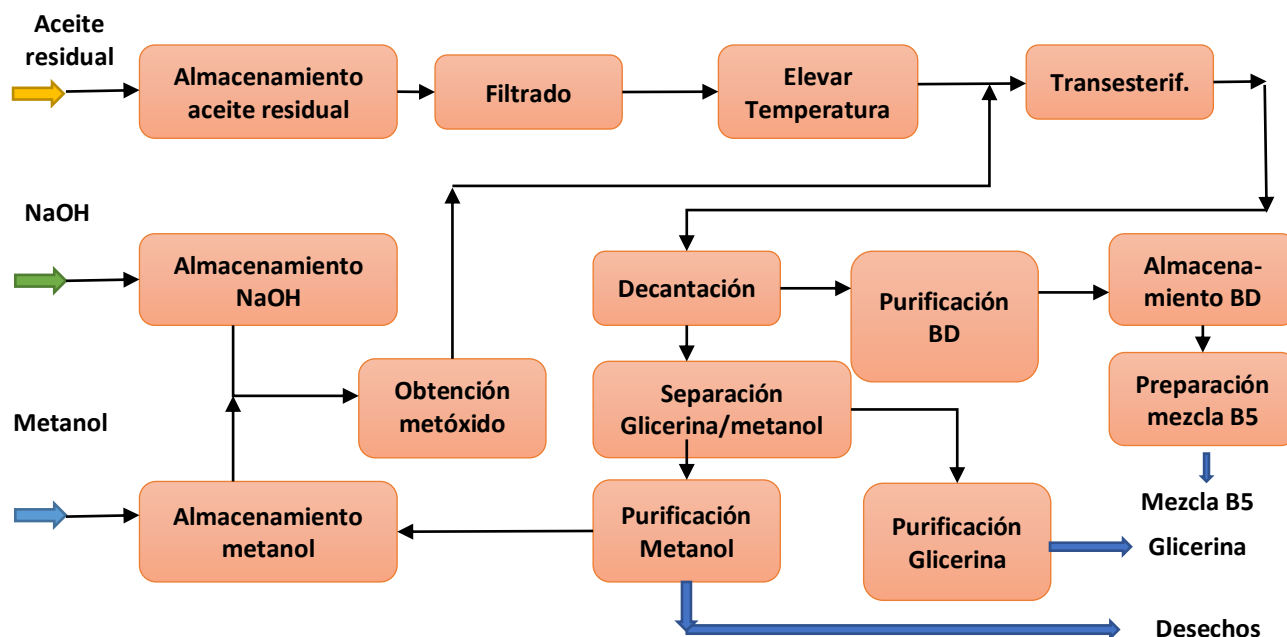
En este trabajo se propone un diagrama de bloques para el proceso de obtención de BD a partir de aceites vegetales residuales procedentes de la elaboración de alimentos. Posteriormente se presenta el diagrama de flujo del proceso, los balances de materia y energía correspondientes a una





planta de 500 L/lote de capacidad. y finalmente se presenta un estudio de los costos de operación y ganancias de esta planta [7,8].

## 3. RESULTADOS



**Figura II. Diagrama de bloques del proceso de producción de BD.**

En las figuras II y III se muestran los diagramas de bloques y de flujo del proceso. El aceite residual que llega a la planta se almacena, se hace pasar por dos filtros, el primero para retener los sólidos de gran tamaño y el segundo donde se filtran las partículas más pequeñas. Por otra parte, se hacen reaccionar el metanol y el hidróxido de sodio para formar el metóxido de sodio, ya que es más fácil disolver el hidróxido de sodio en metanol que en la mezcla metanol-aceite. El metóxido de sodio se mezcla con el aceite filtrado en el reactor mediante un agitador, y se eleva la temperatura a 50 °C y presión atmosférica. La relación metanol:aceite es de 6 a 1 molar, es decir, el doble de la relación estequiométrica. Después de alcanzada la temperatura se continúa agitando hasta lograr una conversión de aceite entre el 85 y 90 % en masa, lo cual ocurren en aproximadamente 20 minutos.

Al terminar la reacción se eleva la temperatura de la mezcla para recuperar por evaporación el metanol que no haya reaccionado y recircularlo al reactor. Esto es importante, ya que si no se recupera el metanol el costo de operación del proceso aumenta considerablemente. El biodiésel se recupera por sedimentación, separándose del glicerol que queda al fondo. Se neutraliza con solución ácida y pasa por dos torres de adsorción donde se eliminan los contaminantes.

La glicerina también se neutraliza y se pasa a una centrífuga y se recupera. En las tablas I y II se muestran los balances de materia y energía de forma resumida, así como los tiempos de residencia en algunos de los equipos.

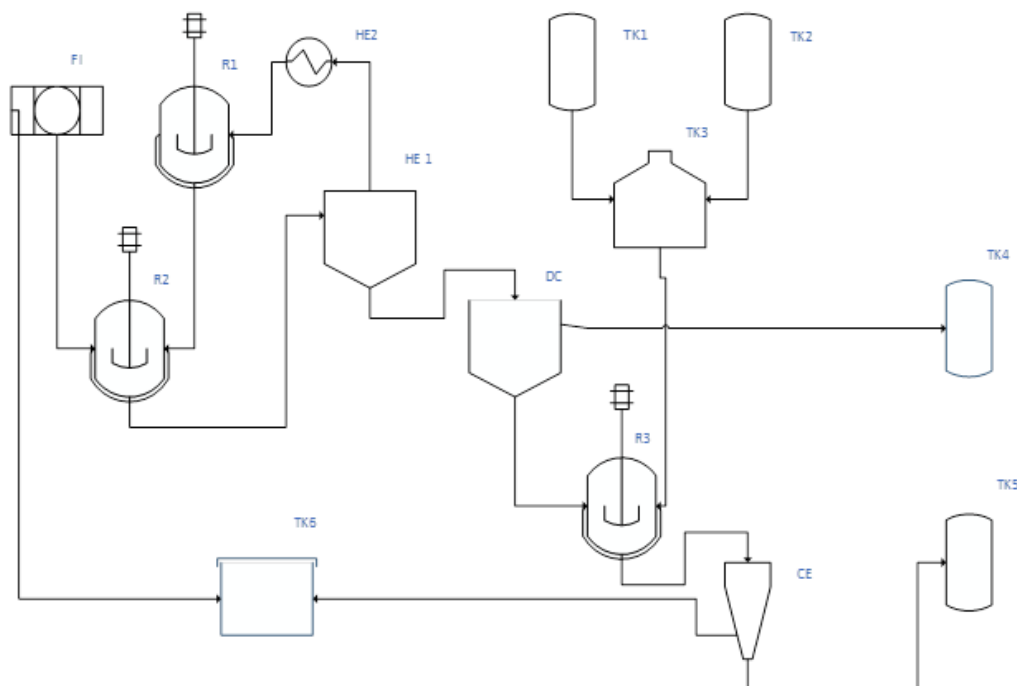


Figura III. Diagrama de flujo del proceso de producción de BD.

Tabla I. Balance de materia del proceso de transesterificación de aceites residuales

Nombre	Entrada [kg]	Consumo [kg]	Generación [kg]	Salida [kg]
Aceite	350.00	254.13	0.00	95.87
Biodiesel	0.00	0.00	211.87	211.87
Glicerina	0.00	0.00	42.26	42.26

El proceso se lleva a cabo por lotes y algunas de las ecuaciones utilizadas se muestran a continuación:

$$\text{Entrada} - \text{salida} + \text{generación} - \text{consumo} = \text{acumulación} \quad (4)$$

$$n_{\text{final}} = n_{\text{inicial}} \pm v * \xi \quad (5)$$

$$\Delta H = Q - W \quad (6)$$

$$T(t) = 40e^{-0.01335t} + 20 \quad (8)$$

$$N_{A0} \frac{dx}{dt} = -r_A V \quad (9)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q - W_s + (\Delta H r_{xn})(-r_A V)}{NA0(\sum \phi_i C_{p_i} + \Delta C_p X)} \quad (10)$$

$$y_1 = 0.6007t - 1186.6 \quad (11)$$

$$y_2 = 0.7668t - 1527.6 \quad (12)$$

$$y_3 = 0.599t - 1189.3 \quad (13)$$

Tabla II. Balances de energía y tiempos de residencia

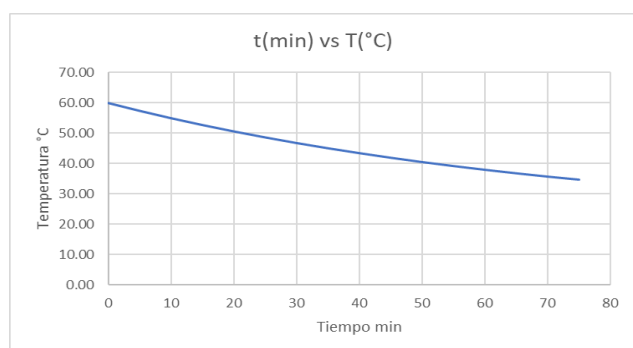
Operación	Calor [kJ]	Trabajo [kJ]	Primera ley	Tiempo de residencia [min]	[kW=kJ/S]
Reactor 1	972.41	6.90	965.51	20.00	0.80
Reactor 2	29232.22	44.51	29187.71	39.00	12.47
Evaporador	12423.11	0.00	12423.11	26.00	7.96
Decantador	-17970.88	0.00	-17970.88	70.00	-4.28
Reactor 3	0.00	0.00	0.00	34.00	0.00
Centrífuga	0.00	57.40	-57.40	10.00	-0.10
Total	24656.86	108.81	24548.05	199.00	16.87

La constante cinética para la reacción global de transesterificación se consideró igual a  $k = 0.0033 \text{ min}^{-1}$ . Los tiempos necesarios para calentamiento y enfriamiento se realizaron de acuerdo con el modelo de Newton, ver ecuación 10, un ejemplo de los resultados obtenidos se muestra en la Figura IV.

Considerando el tiempo de residencia en cada uno de los equipos, se calculó el tiempo de operación de cada lote, el cual se consideró de  $t = 3.32 \text{ h}$ .

Los cálculos se realizaron considerando un peso molecular promedio de la mezcla de triglicéridos de:  $\overline{PM} = 867 \text{ kg} \cdot \text{kgmol}^{-1}$ . Así mismo se consideró que la mezcla de triglicéridos que reacciona está formada por los aceites comúnmente utilizados en México en la preparación de alimentos, lo cuales son: aceite de soya, aceite de maíz y aceite de girasol. Con base en estas consideraciones se obtuvo un cambio en la entalpía durante la reacción de:

$$\Delta H_{rxn} = 4516 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



**Figura IV. Comportamiento de la temperatura con respecto al tiempo durante la etapa de decantación.**

La inversión de esta planta piloto de biodiesel con las adaptaciones necesarias para generar biodiesel a partir de aceite residual es de: \$ 7,786,663.00 MXN, incluyendo la construcción del espacio donde se colocará.

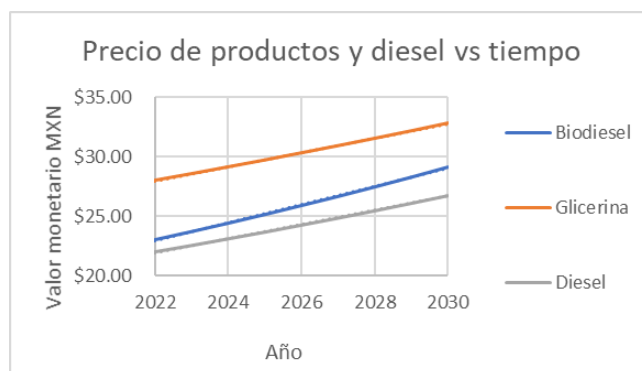
Los gastos de operación se estimaron en \$ 78,025.00 MXN, considerando gastos de operación de la planta y salarios mensuales:

1. Gastos de operación mensual = \$ 32,125.00 MXN
2. Salarios mensuales = \$ 45,900.00 MXN

De acuerdo a los pronósticos de índices de inflación en el país, se estima que el aumento de los costos del diésel, biodiesel y la glicerina variarán de acuerdo a la Figura V, (Ver ecuaciones. 7 a 9).

En la Figura V se muestran los pronósticos de incremento en los gastos de operación, salarios y seguros a lo largo del tiempo, basados en los mismos pronósticos de inflación.

En la Figura VI se muestra la evolución de la utilidad obtenida a lo largo del tiempo por la venta de glicerina y mezcla B5. En este caso se consideró que la recolección del aceite no tiene costo alguno, lo cual se puede lograr si se colocan contenedores para que los productores de estos residuos los dejen en ellos.



**Figura V. Incremento de los precios de biodiesel, diésel y glicerina, en el tiempo.**

En la Figura VII se muestran las predicciones a lo largo del tiempo del pago de la inversión y las utilidades generadas por la planta. Se puede observar que el pago de la inversión inicial se logra en siete años y que posteriormente las utilidades llegan a ser cercanas a los siete millones de pesos.



**Figura VI. Incremento de los gastos de operación en el tiempo.**

## 4. CONCLUSIÓN

De acuerdo con la metodología establecida se concluyó que la producción de biodiesel y la recuperación de la glicerina, es un proceso económicamente viable y atractivo a largo plazo. Entre las premisas contempladas para hacer este pronóstico es que la recolección del aceite residual no tiene costo, se toma en cuenta una tasa de inflación basada en el histórico hasta 2019. Así mismo se considera un incremento en el crecimiento de la población igualmente histórico.



**Figura VII. Recuperación de inversión y utilidades respecto al tiempo.**

## REFERENCIAS

- [1] Álvarez Maciel Carlos, 2009. *Biocombustibles: desarrollo histórico – tecnológico, mercados actuales y comercio internacional*. Revista Economía Informa. Vol. 359, pp. 63-89.
- [2] Rojas González A., Girón Gallego E., Torres Castañeda G. 2009. *Variables de operación en el proceso de transesterificación de aceites vegetales: una revisión – catálisis química*. Revista Ingeniería e investigación, Vol. 29, pp. 17-22.
- [3] Zulqarnain, Mohd Hizami Mohd Yusoff, Muhammad Ayoub, Naveed Ramzan, Muhammad Hamza Nazir, Imtisal Zahid, Nadir Abbas, Nouredine Elgourghdiri, Cirus Raza Mirza and Tayyab Ashfaq Butt. 2021. Overview of feedstocks for sustainable biodiesel production and implementation of the biodiesel program in Pakistan. ACS Omega. Vol. 6. Pp. 19099-19114
- [4] Wyman, C.E.; Goodman, B.J. 1993. *Biotechnology for production of fuels, chemicals, and materials from biomass*. Applied Biochemistry and Biotechnology. 39. 41-59.
- [5] Knothe, G., Gerpen, J.V., Krah, J. 2005. *The BD handbook*. AOCS Press.
- [6] González Brambila M. M. Montoya de la Fuente J. A., González Brambila O., López Isunza F. 2014. *A heterogeneous biodiesel production kinetic model*. Revista Mexicana de Ingeniería Química. 13:311-322
- [7] Felder Richard, et al. *Principios elementales de los procesos químicos*, tercera edición (2006).
- [8] H. Scott, et al. *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*, cuarta edición (2006).
- [9] González Brambila M. M. Introducción a la Ingeniería de Procesos. Limusa-Whiley. (2013)

## SIMBOLOGÍA

Símbolo	Nombre	Unidades
$C_p$	Calor específico a presión constante	$\text{kJ}^*(\text{mol}^* \text{ } ^\circ\text{K})^{-1}$
$N_{A0}$	Moles iniciales del aceite	Mol, kgmol
$n_{\text{inicial}}$	Número de moles iniciales	Mol, kgmol
$n_{\text{final}}$	Número de moles finales	Mol, kgmol
$r_A$	Velocidad de reacción del aceite	$\text{Mol}^*\text{min}^{-1}$
$T$	Temperatura	$^\circ\text{C}$ , $^\circ\text{K}$
$t$	Tiempo	Min, h, años
$V$	Volumen	$\text{L}$ , $\text{m}^3$
$X$	Conversión	Adimensional
$y_1$	Precio de la glicerina	Pesos mexicanos
$y_2$	Precio del biodiesel	Pesos mexicanos
$y_3$	Precio del diésel	Pesos mexicanos
$W$	Trabajo	$\text{kJ}^* \text{lote}^{-1}$ , $\text{kW}^* \text{lote}^{-1}$
$W_s$	Trabajo de flecha	$\text{kJ}^* \text{lote}^{-1}$ , $\text{kW}^* \text{lote}^{-1}$
$\Delta H$	Cambio de entalpía	$\text{kJ}^* \text{lote}^{-1}$ , $\text{kW}^* \text{lote}^{-1}$
$\Delta H_{rxn}$	Calor de reacción	$\text{kJ}^* \text{mol}^{-1}$
$\phi_i$	Coefficiente estequiométrico	Mol, kgmol
$v$	Coefficiente estequiométrico	Mol, kgmol
$\xi$	Avance de reacción	Adimensional



**Ivan Omar Uribe López.**

Universidad Autónoma Metropolitana, Ciudad de México, México.

Licenciatura en ingeniería química (2014-2021).

Tesis de licenciatura.



## The market of electric vehicles in Mexico and its impact on the energy market: a prospective to 2050

G. RAMOS<sup>1,\*</sup>, D. ROMO RICO<sup>2</sup>, C. MARTIN DEL CAMPO<sup>3</sup>, HERNANI YEE-MADEIRA<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Instituto Politécnico Nacional CICATA Unidad Querétaro, 76090 Querétaro, México

<sup>2</sup>Instituto Politécnico Nacional, ESIA Unidad Ticomán, 07340 CDMX, México

<sup>3</sup>Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería, 04510 CDMX, México

<sup>4</sup>Instituto Politécnico Nacional, ESFM, U.P.A.L.M., 07738 CDMX, México

\*Corresponding author: G. Ramos (e-mail: gramos@ipn.mx)

### ABSTRACT

It is estimated, that the transport sector is responsible for 18% of CO<sub>2</sub> emissions to the atmosphere. Many countries are promoting zero-emission transport to mitigate these greenhouse gases. Battery-powered electric vehicles (BEV) are an alternative. This article analyzes the evolution of the BEV market in Mexico, the projections for 2050 and the implications for the electricity system and CO<sub>2</sub> emission reductions. To absorb the demand derived from BEVs, the Mexican electricity system should grow between 4.5% and 10% by 2050.

**KEYWORDS** Electrical vehicles, BEV, HEV.

Hybrid Electric Vehicle) in the European market [2].

Similar arguments have supported the promotion of the electric vehicle (EV) in Asia and in the rest of the world. In Mexico, there is apparently no promotion of electric vehicles [3], however, ecological awareness, the slowing down of climate change, or simply fashion, are driving the introduction of the electric vehicle (HEV and BEV) in the domestic market. For energy prospecting purposes, it is necessary to dimension the implications of the introduction of electric vehicles in the country, both due to the reduction in demand for fossil fuels and the increase in demand for electricity. This is the aim of the present study.

### 2. METHODS

### 1. INTRODUCTION

Several studies carried out by international organizations state, that the transport sector is responsible for the generation of 25% of all CO<sub>2</sub> emissions into the atmosphere. Of this percentage, ground transportation contributes with 3/4 parts, that is, approximately 18% of the total [1]. Derived from this, many countries, among them the European Community, established as a goal the reduction of 20% of all CO<sub>2</sub> emissions by 2020, having strategies like the introduction of vehicles with zero emissions. This initiative promoted the development and introduction of fully electric vehicles (BEV Battery Electric Vehicle) and hybrid vehicles (HEV

The information for the study of the evolution of the electric vehicle market was obtained from the INEGI database (National Institute of Geography and Information Statistics) [4]. This database provides detailed information on the vehicles sold by Make, Model, month and State. In the case of BEV vehicles, the database only has records from 2016 to date, thus this study will focus on these years. Population information and other relevant information is obtained from the different databases of INEGI and of the World Bank [5]. Information on vehicles available in the Mexican market, as well as information on sale prices, are obtained both from web pages of the representatives of the brands in Mexico [6] and from magazines of automobile associations [7, 8].



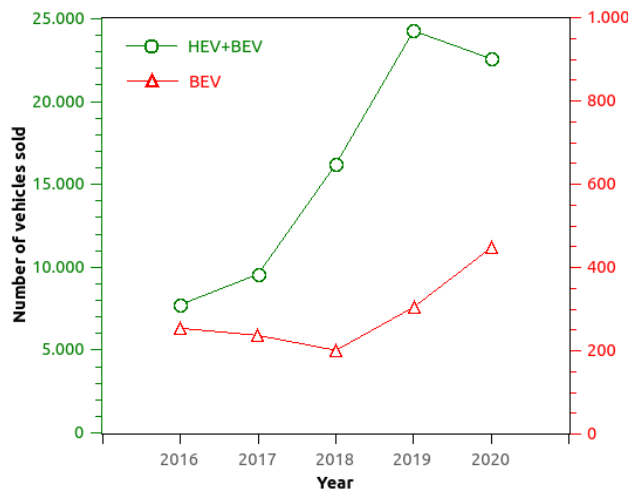


Figure 1: Electric vehicles sold in Mexico during the period 2016-2020

An important aspect is the prediction of future purchases or adoption of electric vehicles, for which the information from similar studies carried out in other countries will be used, in the absence of equivalent studies in Mexico [9].

### 3. RESULTS

#### 3.1 Electric Vehicle Fleet

Fig. 1 shows the evolution of the vehicle fleet of BEV and BEV + HEV vehicles in Mexico during the period 2016-2020. Between 2016 and 2017 there is a slight increase in BEV + HEV sales, but as of 2017 the annual sales increase more markedly, reaching their maximum in 2019, with annual sales of approximately 24,000 vehicles. In 2020 there is a slight reduction in sales, probably due to mobility restrictions imposed by the health authorities in Mexico due to the Covid-19 pandemic [10]. The red curve shows data for BEV vehicles only. Here the trend is slightly different: sales in 2017 and 2018 are lower than sales in 2016. However, after 2019 this trend reverts, and by 2019 the sales level of 2016 is exceeded. By 2020 it doubles the sales of 2016. It is interesting to observe, that global sales of electric vehicles (HEV + BEV) fall in 2020, however, those of BEV grow.

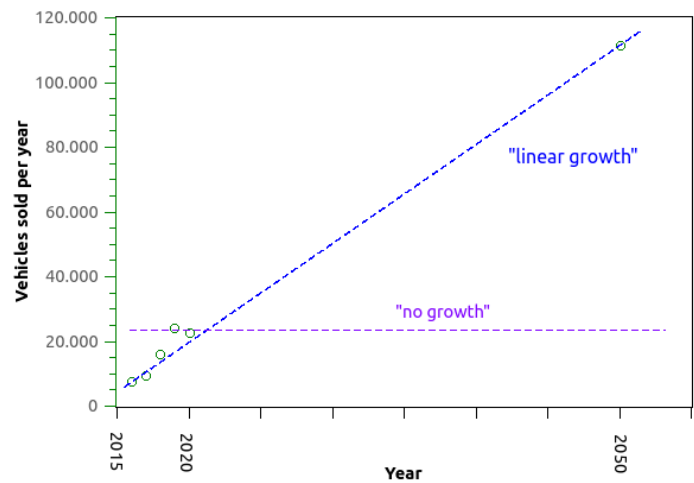


Figure 2: Projections to 2050 of annual sales for the scenarios "no growth" and "linear growth"

To make sales projections for the future, a "no growth" scenario can be adopted considering constant annual sales at approximately 24,000 electric vehicles until 2050.

Another possible assumption would be, that the sales growth trend observed between 2016 and 2020 will continue in the future. This would establish a "linear growth" scenario. These two trends are displayed in Fig. 2.

The "linear growth" can be modelled with:

$$EV \text{ Annual sales} = 7744 + 2969 * (Year - 2015) \quad (1)$$

Using this formula, the predicted sales for the year 2050 would be 111,600 electric vehicles. This volume would represent approximately 10% of annual vehicle sales in Mexico, as can be seen in Fig. 3.

This linear projection extrapolated to 30 years seems very risky, given that the statistical information covers only 5 years. The vehicle fleet is shown for the years 2018 to 2020 in the table 1. Here, three groups are displayed: passenger cars, buses and trucks.

The annual increase in fleet is smaller than the annual sales of passenger cars. In 2020, from 950,000 new vehicles, the increase of the fleet was only 525,000, which indicates a withdrawal of 410,000 vehicles. The reasons for this difference can be diverse: old cars no longer able to run, traffic accidents, or defective vehicles with too high repair costs.



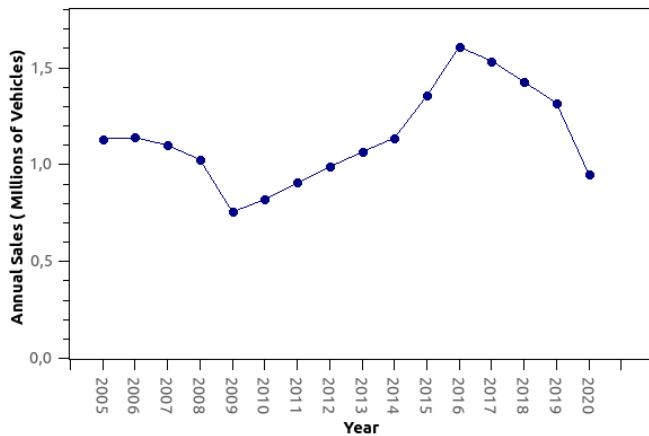


Figure 3: Total annual vehicles sales in Mexico (ICV+HEV+BEV) during the period 2005-2020

Table 1: Vehicle Type

Year	Vehicle Type		
	Passenger Car	Bus	Truck
2018	32,248,408	443,868	10,894,727
2019	34,649,011	455,420	10,494,923
2020	35,184,400	637,582	10,753,513

The average age of light vehicles in the Mexican vehicle fleet is of about 14 years [11]. This means, that the oldest passenger cars in circulation are approximately 28 years old. Thus, a new car, electric or not, will be used in Mexico for an average of 14 years, if the availability of repairs and spare parts allow it.

Another important aspects to establish a reasonable prediction of the EV park towards the year 2050 are factors such as purchase intention, the offer of EV and its evolution in future years.

A study of purchase intention with a survey of 1500 individuals in the United Kingdom [9] found that people with a better educational level had higher purchase intention. Within this group, students stood out. People with higher education are more likely to understand the advantages of EVs over ICVs. Interestingly, in this study, the income level of the respondent does not seem to have been an important factor in the purchase intention, observing in many cases that people with a low income had purchase intention. This may be related to the evolution of EV prices in recent

years, which have been falling, and the expectation that soon the price difference between EV and ICV will disappear. From this study, the most important aspects for potential buyers were, in order of importance: purchase price, performance (power), range, positive effect on the environment, and that the vehicle was 100% electric (BEV).

To analyze these aspects in the case of Mexico (see Table 2), let's sort the offer of BEV vehicles in the Mexican market into categories, using the classification found in [12]. Only one vehicle is offered in the category "Minicompact" (city car), 5 in the category "Subcompact", 2 in the category "Compact" and, finally, 2 in the category "Full-Size". We have included sport and luxury vehicles in this last category.

In Mexico, the best-selling EV categories are those of subcompact and compact. The trend in the compact category is downward, while in the sub-compact in the last year sales double that of 2016. It is interesting to note, that the full-size class, recently introduced in 2019, has considerable sales in 2019-2020. This contrasts with the sales intention found in the United Kingdom [9], which suggests that in the Mexican market the level of income plays an important role in the purchase of EVs. Nevertheless, the majority of EV buyers in Mexico prefer compact or subcompact vehicles. This trend is also observed in the purchase of vehicles in general. The bulk of the population seeks to solve their transportation and safety problems, for which a compact or subcompact vehicle serves the purpose well.

Table 2: Vehicles per Category

Category	A Mini-compact	B Sub-compact	C Compact	E-F Full-Size
Vehicles offered	1	5	2	2
Sales in				
2016	20	79	130	0
2017	39	99	102	0
2018	37	85	71	0
2019	53	131	67	19
2020	9	193	85	69
Totals	158	576	455	88





Table 3 shows BEV sales based on price category in USD. For this table, the official Mexican market prices [6] have been converted to USD using the parity of 20 MXN = 1 USD. Here we see, interestingly, that the lowest price category has fewer customers than the highest price category. The best-selling vehicles within the BEVs are those in the category between USD 20,000.- and USD 40,000.-. Vehicles of more than USD 40,000.- are less attractive for the market and vehicles of more than USD 60,000.- are already for a select circle of clients. One aspect that could explain this behavior in Mexico, unlike other countries, is the psychology of the buyer: "In Mexico the private car is a status symbol and buyers are going to buy a vehicle of the status category they want to represent and that they can finance, all other aspects are secondary" (Martínez L., personal communication, June 2021).

From the previous discussion, we can see the preferences of the Mexican buyer: price category of USD 20,000.- to USD 40,000.- and compact or subcompact vehicles. The majority of ICV-type compact vehicles offered in the Mexican market fall into this price category. In other words, the increase in sales of BEV vehicles is increasing because the price gap between ICV and BEV is closing.

Another important factor is range. The BEV models that were initially offered had ranges of 240 km, typically. Four of the vehicles offered in 2020 have a range of 400 km, however, none has a range of 500 km. This gradual increase in range, associated with the reduction in the purchase price, can be understood as the reason for a better acceptance of BEVs in the national market.

The automotive industry has extended the range from 240 km to 400 km in the last decade. It can be expected that the range will be extended to 600 km in the next decade, which is the usual range of an ICV today.

Table 3: Vehicles per Price (USD)

Price Category	low < 20,000	medium 20000-40000	high 40000-60000	luxury > 60000
Vehicles	2	4	1	2
Sales				
2016	20	130	79	0
2017	39	121	80	0
2018	37	91	63	0
2019	53	94	94	19
2020	33	163	81	69
Totals	82	599	397	88

The Industry has also reduced the costs in the last decades and many compact EV vehicles, that were offered only in the high price category, can be found nowadays in the medium price category. Here too, it is to be expected, that in the next decade EV prices will be comparable to ICVs in the same category. If this happens in the next or the following decade, after 2040 EVs will be more competitive than ICVs and the buying trend will reverse, despite some present inconveniences like the charging times.

After all these considerations and the trends of the last decade, our scenario of linear extrapolation of the EV annual sales seems short. An "optimistic" scenario would be, that after 2040 more EV vehicles than ICV were sold even in the Mexican market.

According to the "linear growth" scenario, EV sales will increase linearly from almost 8000 EVs per year in 2016 to 111,000 EVs per year in 2050. This makes a cumulative vehicle fleet of 1'800,000 EVs. In the "optimistic" scenario, the increase in EVs in the fleet will have an explosive behavior after 2030-2040, reaching close to 4,000,000 EVs in 2050, a share of roughly 10% of all passenger cars.

## 3.2 Impact on the energy market

To dimension the future impact of EVs on the energy market, data of the average distance travelled is necessary. A recent evaluation places the average annual mileage in Mexico at 12,500 km for passenger cars (an equivalent of 35 km of daily journeys on average).

According to the European database of electric vehicles [15] the efficiencies of EVs range from 3.9 km/kWh to 6.5 km/kWh. Most models have efficiencies of 5.5 km/kWh. Taking into account many factors like weather and traffic, the efficiency can drop to 3 km/kWh. Thus, taking into account a low efficiency of 3 km/kWh, and 35 km daily journeys, each vehicle will require 10.2 kWh per day, for a total of 6.7 TWh per year in the "linear growth" scenario. In the "optimistic" scenario, with 4 million BEV in 2050, the electricity consumption would be 15 TWh per year. The total electrical power generated in Mexico in 2019 was 150 TWh [13]. So, EVs would eventually require an increase in capacity of the Mexican power grid of between 4.5% and 10% by 2050.

From the above discussion, the savings in hydrocarbons can be estimated using the average consumption per kilometer for Mexico, which is around 11 km/l (2008 data) [16]. Thus, in 2050 according to the "linear growth" scenario the savings would be 2,000 million liters per year and according to the "optimistic" scenario of 4,600 million litres per year. The reduction in CO<sub>2</sub> emis-





sions to the atmosphere can be calculated using the value of 202 gCO<sub>2</sub>/km as the average CO<sub>2</sub> generation in Mexico, according to reference [16]. The expected reductions in CO<sub>2</sub> emissions by 2050 due to the adoption of EVs would be of 4.5 Million Tons of CO<sub>2</sub> in the "linear growth" scenario and 10 Million Tons of CO<sub>2</sub> in the "optimistic" scenario.

## 4. CONCLUSIONS

The EV market in Mexico has a continuous growth since 2016, reaching a maximum of 24,000 vehicles sold in 2019 (HEV + BEV). The sales of purely electric vehicles (BEV) accounts for around 8000 units in 2020. Three scenarios of sales growth are proposed until 2050. According to the "linear growth" scenario, 116,600 BEV would be sold in 2050. Analyzing the Mexican market, the preferences of the buyers and the motivations for the purchase, it is estimated that the volume of sales will increase significantly after 2040. Depending on the scenarios, the volume of electric vehicles in 2050 would range between 1'800,000 and 4'000,000 units.

The impact on the electrical network would be between 6.7 - 15 TWh in 2050, which would eventually require an increase of 4.5% to 10 % in the capacity of the power grid. The adoption of EVs would allow fuel savings of between 2000 million and 4000 million liters per year in 2050. The reduction of CO<sub>2</sub> emissions for this concept would be 4.5 - 10 million tons of CO<sub>2</sub>.

## 5. ACKNOWLEDGEMENTS

G. Ramos wants to acknowledge the kind support of IPN with grant SIP20210432.

## References

- [1] International Energy Agency (2009), "Transport, energy and CO<sub>2</sub>, Moving Toward Sustainability", © IEA/OECD, Paris, France, ISBN: 978-92-64-07316-6.
- [2] European Commission (2007). Climate action plan: 20-20-20 targets (2007). 2007.
- [3] Forbes Mexico (2021), <https://www.forbes.com.mx/autos-electricos-y-beneficios-fiscales-pendientes-del-gobierno-con-las-armadoras-eduardosolis/>
- [4] Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, Base de Datos RAI AVL, <https://www.inegi.org.mx/app/tabulados/pxwebv2/pxweb/es/RAI AVL/>.
- [5] The World Bank (2021), <https://databank.worldbank.org/source/population-estimates-and-projections#>
- [6] Audi Mexico: [www.audi.com.mx](http://www.audi.com.mx), Chevrolet Mexico: [www.chevrolet.com.mx](http://www.chevrolet.com.mx), Nissan Mexico: [www.nissan.com.mx](http://www.nissan.com.mx), Renault Mexico: [www.renault.com.mx](http://www.renault.com.mx)
- [7] Motorpasion, <https://www.motorpasion.com.mx/>
- [8] Autocosmos, <https://www.autocosmos.com.mx/autos/hibridos>
- [9] Mandys, F., "Electric vehicles and consumer choices", Renewable and Sustainable Energy Reviews 142 (2021)110874, doi = 10.1016/j.rser.2021.110874
- [10] Secretaría de Gobernación, Diario Oficial de la Federación, March 24, 2020, Mexico, [https://www.dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=5590339&fecha=24/03/2020](https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5590339&fecha=24/03/2020).
- [11] Alianza Automotriz, Revista especializada en la industria automotriz y el mercado de repuesto, <https://alianzaautomotriz.com/parque-vehicular-crece-74-aumenta-potencial-de-talleres/>.
- [12] Wikipedia (2021), [https://en.wikipedia.org/wiki/Car\\_classification](https://en.wikipedia.org/wiki/Car_classification).
- [13] Comisión Federal de Electricidad, Annual Report 2019, Mexico City, Mexico, [https://www.cfe.mx/finanzas/reportes-financieros/Informe\\_Anuar\\_Documentos/Informe\\_Anuar\\_2019\\_V12\\_a\\_portal.pdf](https://www.cfe.mx/finanzas/reportes-financieros/Informe_Anuar_Documentos/Informe_Anuar_2019_V12_a_portal.pdf)
- [14] Solis J.C., Sheinbaum C., Rev. Int. Contam. Ambie. 32 (1) 7-23, 2016.
- [15] Electric Vehicle Database (2021), <https://ev-database.de/>
- [16] Sheinbaum-Pardo C., Chávez-Baeza C., Fuel economy of new passenger cars in Mexico: Trends from 1988 to 2008 and prospects, Energy Policy 39 (2011) 8153–8162.



**G. Ramos.** received the M.S. degree in physics from the Research and Advanced Studies Center, IPN (CINVESTAV-IPN), Mexico City, Mexico, and the Doctorate (Dr. rer. nat.) degree from the Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany, through Bayreuth University, Bayreuth, Germany.





He has been a Researcher–Professor with the National Polytechnic Institute at CICATA Querétaro, Mexico, since 1996. He does research in several areas of knowledge, particularly solar energy and nuclear fusion reactors.



**Daniel Romo Rico.** received the B.Ec. from the Autonomous Metropolitan University, Mexico City, Mexico, the M.S degree form LaSalle University, Mexico City, Mexico, and the Ph.D. from the National Autonomous University of Mexico, Mexico.

He is Researcher–Professor with the National Polytechnic Institute at ESIA Ticomán. Former adviser at the Mexican Oil Institute, Bancreser bank and the Mexican Stock Exchange, among others. He is author of many publications in journals like The Journal of Energy and Development, Hydrocarbon Processing, World Oil, Problemas del Desarrollo, Economía UNAM among others. He is author of two books and co-author of several books published by UNAM, UAM, IPN, PEMEX, UNICAR, ed. Colofón. He has graduated over 50 M.S. in topics of oil industry and energy.



**Cecilia Martin del Campo Márquez.** Professor at the Faculty of Engineering of the National Autonomous University of Mexico (UNAM). Director of the Energy Planning Unit of UNAM. Mexico City. Mexico. Qualifications: Ph.D. in Physical Sciences of Nuclear Reactor Physics; Nuclear Engineer;

B.S. Energy Engineer. Member of the Academy of Engineering of Mexico being Coordinator of the Multidisciplinary Program of Perspectives and Planning. Member of the Mexican National System of Researchers (CONACYT-SNI level II). Topics of interest: Energy planning; Energy perspectives; Sustainability analysis of power systems.



**Hernani Yee-Madeira.** Dr.rer. nat. is a mexican physicist that engages in combined characterization of techniques in molecular spectroscopy of complex nature in magnetic and non magnetic materials. He earned his doctor's degree in RWTH Aachen in Germany (1989) and works since 1977 in the National Polytechnical Institute (IPN) in Mexico City.

