

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

No. 7
Enero-Diciembre 2024
Publicación anual

El camino hacia la transición energética



Academia Mexicana de Energía, A.C.



Editores de la publicación:

José Antonio Colín Luna

Margarita M. González Brambila

Héctor F. Puebla Núñez

Carlos Omar Castillo Araiza

MEMORIAS DEL CONGRESO INTERNACIONAL DE ENERGÍA DE LA ACADEMIA MEXICANA DE ENERGÍA. Núm. 7, enero-diciembre 2024, es una publicación anual de la Academia Mexicana de Energía, A.C. Calle Tehuantepec No. 39, Col. Roma Sur, Alcaldía Cuauhtémoc, C.P. 06760 Ciudad de México, México. Página electrónica de la revista: <https://www.amexen.org/memorias.html> y dirección electrónica: jacl@azc.uam.mx Editor responsable: Dr. José Antonio Colín Luna. Certificado de Reserva de Derechos al Uso Exclusivo del Título 04-2024-011914253400-102, ISSN: 2992-8710, ambos otorgados por el Instituto Nacional del Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número: Dr. José Antonio Colín Luna. Calle Tehuantepec No. 39, Col. Roma Sur, Alcaldía Cuauhtémoc, C.P. 06760 Ciudad de México, México. Fecha de última modificación: 23 de mayo de 2024. Tamaño del archivo: 35 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.

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

No. 7
Enero-Diciembre 2024

“El camino hacia la transición energética”

Instituciones Organizadoras



ACADEMIA MEXICANA DE ENERGÍA, A. C.

PRESIDENTE

José Antonio Colín Luna
Universidad Autónoma Metropolitana- Azcapotzalco

VICEPRESIDENTE

Leo Alvarado Perea
Universidad Autónoma de Zacatecas

SECRETARIO

Gonzalo Alonso Ramos López
CICATA-QRO.

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

Sara Núñez Correa
Universidad Veracruzana

VOCAL DE EVENTOS TÉCNICOS

Héctor Puebla Núñez
Universidad Autónoma Metropolitana- Azcapotzalco

VOCAL DE RELACIONES INSTITUCIONALES

Alfonso Talavera López
Universidad Autónoma de Zacatecas

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

RECTOR GENERAL

José Antonio de los Reyes Heredia

SECRETARIO GENERAL

Norma Rondero López

UNIDAD AZCAPOTZALCO

Rector

Yadira Zavala Osorio

Secretaria

Salvador Ulises Islas Barajas

UNIDAD CUAJIMALPA

Rector

Octavio Mercado González

Secretario

Gerardo Francisco Kloss Fernández del Castillo

UNIDAD IZTAPALAPA

Rector

Verónica Medina Bañuelos

Secretario

Javier Rodríguez Lagunas

UNIDAD LERMA

Rector

Gabriel Soto Cortés

Secretario

Alma Patricia de León Calderón

UNIDAD XOCHIMILCO

Rector

Francisco Javier Soria López

Secretario

Angélica Buendía Espinosa

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
ZACATECAS**

RECTOR

Rubén Ibarra Reyes

SECRETARIO GENERAL

Ángel Román Gutiérrez

SECRETARIO ACADÉMICO

Hans Hiram Pacheco García

**COORDINADORA DEL CONSEJO
ACADÉMICO DEL ÁREA DE
INGENIERÍAS Y TECNOLOGÍA**

María de Lourdes Oliván Tiscareño

**COORDINADOR DEL CONSEJO
ACADÉMICO DEL ÁREA DE
CIENCIAS DE LA SALUD**

Juan Armando Flores de la Torre

**DIRECTORA UNIDAD ACADÉMICA
DE CIENCIAS QUÍMICAS**

María Argelia López Luna

**DIRECTOR UNIDAD ACADÉMICA DE
INGENIERÍA ELÉCTRICA**

Jorge Issac Galván Tejada

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

DIRECTOR GENERAL

Arturo Reyes Sandoval

SECRETARIA GENERAL

Juan Manuel Cantú Vázquez

SECRETARIO ACADÉMICO

David Jaramillo Vígueras

**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

Marlene Gómez Ramírez

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES**

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 VERACRUZANA
RECTOR**

Martín Gerardo Aguilar Sánchez

SECRETARIO ACADÉMICO

Juan Ortiz Escamilla

VICERRECTORÍA COATZACOALCOS-MINATITLÁN

Georgina Hernández Ríos



Academia
Mexicana de
Energía, A. C.

Comité Organizador

JOSÉ ANTONIO COLÍN LUNA

Coordinador General

Universidad Autónoma Metropolitana,
Azcapotzalco.
México

MARGARITA M. GONZÁLEZ BRAMBILA

Coordinadora Honoraria

Universidad Autónoma Metropolitana,
Azcapotzalco.
México

LEO ALVARADO PÉREA

Coordinador Ejecutivo

Universidad Autónoma de Zacatecas.
México

GONZALO ALONSO RAMOS LÓPEZ

Secretario de la Conferencia

Instituto Politécnico Nacional
CICATA-QRO
México

HÉCTOR HUGO LEÓN SANTIESTEBAN

Tesorero de la Conferencia

Universidad Autónoma Metropolitana,
Azcapotzalco.
México

CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA

Coordinador del Comité Científico

Universidad Autónoma Metropolitana,
Iztapalapa.
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

ALFONSO TALAVERA LÓPEZ

Coordinador de Arregos locales

Universidad Autónoma de Zacatecas.
México

RUBÉN DORANTES RODRÍGUEZ

Coordinador de Relaciones Públicas

Universidad Autónoma Metropolitana,
Azcapotzalco.
México



Academia
Mexicana de
Energía, A. C.

Comité Científico

Coordinadores Generales

Dr. Carlos Omar Castillo Araiza
Universidad Autónoma Metropolitana
Iztapalapa.

Dr. José Antonio Colín Luna
Universidad Autónoma Metropolitana
Azcapotzalco.

Comité Científico Nacional

Dr. Héctor Puebla Núñez
Universidad Autónoma Metropolitana –
Azcapotzalco

Dr. Patricio Javier Valadés Pelayo
Universidad Nacional Autónoma de
México

Dra. Margarita González Brambila
Universidad Autónoma Metropolitana -
Azcapotzalco

Dr. Ruben Dorantes Rodríguez
Universidad Autónoma Metropolitana -
Azcapotzalco

Dr. Benito Serrano Rosales
Profesor Jubilado
Universidad Autónoma de Zacatecas.

Dr. Guadalupe Ramos Sánchez
Universidad Autónoma Metropolitana -
Iztapalapa

Dr. Gregorio Guzmán González
Universidad Autónoma Metropolitana-
Iztapalapa

Dra. Ariadna Alicia Morales Pérez
Universidad Autónoma Metropolitana-
Iztapalapa

Dr. Lázaro Canizalez Dávalos
Universidad Autónoma de Zacatecas

Dra. Ana Karina Medina Mendoza
Universidad Autónoma Metropolitana

Dr. Rubén Vázquez Medina
Instituto Politécnico Nacional

Dr. Alfonso Talavera López
Universidad Autónoma de Zacatecas

Comité Científico Internacional

Dr. Claudio Zaror Z.

Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción, Chile.

Dr. P. R. Naren

School of Chemical & Biotechnology
SASTRA Deemed to be University, India.

Dr. Abhishek Dutta

Department of Chemical Engineering
Izmir Institute of Technology, Turquia.

Dr. Edgar Mauricio Morales Valencia

Centro de Investigaciones en Catálisis
Instituto Universitario de la Paz-UNIPAZ, Colombia.

Dr. Hugo de Lasa

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Western University, Canada.

Edwing Alexander Velasco Rozo

Universidad Industrial de Santander-UIS
Instituto Universitario de la Paz-UNIPAZ

Dr. Luis Alberto Ricardez Sandoval

Chemical Engineering Department
University of Waterloo, Canada.

Dra. Ilda O. Santos Mendoza

Centre R&D – ACC Automotive Cell Company



Academia
Mexicana de
Energía, A. C.

Comité Revisor

Dr. Sergio Antonio Gómez Torres

Universidad Autónoma Metropolitana –
Iztapalapa

Dr. Israel Rangel Vázquez

Universidad de Guanajuato

Dra. Sandra Yazmin Arzate Salgado

Instituto de Ingeniería
Universidad Nacional Autónoma de México

Dr. Carlos E. Arreola Ramos

Instituto de Energías Renovables, Universidad
Nacional Autónoma de México

Dr. Víctor Sánchez Vázquez

Universidad Autónoma Metropolitana –
Iztapalapa

Dr. Jhon Harrison Sierra Uribe

Universidad Autónoma Metropolitana –
Iztapalapa

Dr. Carlos Omar Castillo Araiza

Universidad Autónoma Metropolitana
Iztapalapa.

Dr. José Antonio Colín Luna

Universidad Autónoma Metropolitana
Azcapotzalco.

Dr. Héctor Puebla Núñez

Universidad Autónoma Metropolitana –
Azcapotzalco

Dr. Patricio Javier Valadés Pelayo

Universidad Nacional Autónoma de México

Dra. Margarita González Brambila

Universidad Autónoma Metropolitana -
Azcapotzalco

Dr. Ruben Dorantes Rodríguez

Universidad Autónoma Metropolitana -
Azcapotzalco

Dr. Benito Serrano Rosales

Profesor Jubilado
Universidad Autónoma de Zacatecas.

Dr. Guadalupe Ramos Sánchez

Universidad Autónoma Metropolitana -
Iztapalapa

Dr. Gregorio Guzmán González

Universidad Autónoma Metropolitana-
Iztapalapa

Dra. Ariadna Alicia Morales Pérez

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

Dr. Lázaro Canizalez Dávalos

Universidad Autónoma de Zacatecas

Dra. Ana Karina Medina Mendoza

Universidad Autónoma Metropolitana

Dr. Rubén Vázquez Medina

Instituto Politécnico Nacional

Dr. Alfonso Talavera López

Universidad Autónoma de Zacatecas



Índice

CIE2024-001	Mejoramiento de combustible alternativo empleado en un horno ladrillero
CIE2024-002	Control Robusto Simple en una Columna de Absorción para Captura de CO ₂
CIE2024-003	Control Robusto en la Potabilización de Agua por Ozonización en Contactores de Placa
CIE2024-004	Comparative analysis of biogas generation from municipal organic waste in various cities worldwide
CIE2024-005	Obtención de bioplásticos a partir de residuo de suero de leche
CIE2024-006	Efecto de la hidrólisis ácida en bioelectrolitos a base de almidón/ LiClO ₄ sobre sus propiedades electroquímicas



Mejoramiento de combustible alternativo empleado en un horno ladrillero

**A. Velasco-Pérez^{1*}, R. E. Contreras Bermúdez²
H. Puebla³, R. Solar-González⁴, J. Vian¹,
T. García-Herrera¹, J. Vicente Martínez¹**

¹Universidad Veracruzana Facultad de Ciencias Químicas Zona Orizaba-Córdoba, 94340 Orizaba, Veracruz, México

²Universidad Veracruzana Facultad de Ciencias Químicas Zona Poza Rica-Tuxpan, 93390, Poza Rica, Veracruz, México

³ Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Ciudad de México 02128, México

⁴ Universidad del Istmo Campus Tehuantepec, Sto. Domingo Tehuantepec, Oaxaca 70760, México.

Autor de Correspondencia: Alejandra Velasco-Pérez (e-mail: alvelasco@uv.mx)

RESUMEN En este trabajo se realizó el mejoramiento de un combustible empleado en un horno ladrillero en la comunidad del Chote, municipio de Papatla, Ver., ya que el empleo de este sin tratamiento ocasiona contaminación al medio ambiente. Se realizó un tratamiento químico el cual permitió retirar primero todos los sólidos que durante el proceso de uso pudo adquirir como lo son metales, tierra y algún otro componente que altera su eficiencia calorífica. Se emplearon como mejoradores de este el diésel y alcohol etílico por sus características energéticas y de fácil adquisición. Se realizaron caracterizaciones antes y después del tratamiento mediante las normas ASTM Y NMX. Al término de la caracterización se realizaron las pruebas de desempeño que fueron realizadas en un horno ladrillero se determina que la mejor opción a emplear es el combustible con una mezcla de 75% aceite tratado con adición del 25% de diésel, ya que demostró tener propiedades que conllevan a mejorar los procesos de cocción y disminución de la contaminación.

PALABRAS CLAVE: Aceite quemado, combustible alternativo, horno ladrillero, tratamiento ácido, diésel, alcohol etílico.

1. INTRODUCCIÓN

El aceite lubricante residual (aceite quemado automotriz) como sustancia derivada del mantenimiento automotriz tiene un efecto peligroso para la salud y el ambiente, provocando daños y alteraciones del entorno al ser incorrectamente tratado ya que puede llegar a emitir gran cantidad de compuestos tóxicos, la contaminación puede aumentar por los aditivos contenidos por el aceite convirtiéndose en un

potencial ente de contaminación del medio ambiente [1]. Los combustibles alternos son las diferentes fuentes de energía que se emplean en sustitución de los combustibles fósiles para el desarrollo de las actividades asociadas a estos. El concepto de combustibles alternos nace con la necesidad de producir y usar combustibles que sean amigables con el medio ambiente, reduciendo las emisiones de contaminantes dañinos a la salud. Adicionalmente se ha buscado que los combustibles alternos tengan su origen en fuentes renovables. La preocupación por la contaminación ambiental debido a los residuos de la combustión incompleta y el agotamiento de los combustibles de origen fósil motiva al estudio sobre la reformulación de mezclas con combustibles alternativos. Una opción viable es aplicar combinaciones de etanol y gasolina, la cual puede reducir la contaminación del aire y al mismo tiempo ofrecer una mejora en el rendimiento del motor en comparación con el combustible de petróleo sin mezclar [2]. Los hornos ladrilleros típicos a cielo abierto son construidos de forma artesanal, consumen grandes cantidades de combustibles como leña, aceite automotriz reciclado, carbón, combustóleo, diésel, llantas usadas, basura y plásticos [3]. Estos tipos de combustibles generan contaminantes que ocasionan daño al medio ambiente, en este trabajo se realiza el mejoramiento del combustible (aceite quemado automotriz) que utilizan en la quema de ladrillo en la Comunidad del Chote de Papatla Veracruz mediante el uso de mezclas de diésel y alcohol etílico posteriormente a su limpieza y tratamiento químico.

2. MÉTODOS Y MATERIALES

En este apartado se presenta la metodología desarrollada para el mejoramiento del aceite quemado automotriz para ser empleado como combustible alternativo en un horno ladrillero



del Chote, municipio de Papantla, Ver (figura 1). Estos hornos son fuente de sustento de varias familias, ya que se genera empleo al igual que el ladrillo que es materia prima para la industria de la construcción.



FIGURA 1. Horno ladrillero del Chote, municipio de Papantla, Ver.

2.1. Obtención de la materia prima

Los residuos peligrosos que se obtienen de las actividades operacionales de los talleres mecánicos representan un problema para la sociedad ya que a estos no se les da un tratamiento adecuado por falta de educación y cultura ambiental, y repercuten en el deterioro ambiental y en sus ecosistemas; también representan un problema ecológico de carácter mundial, nacional, regional y local. Los residuos generados dentro de los talleres mecánicos automotrices para el mantenimiento y servicio se consideran como residuos peligrosos y contaminantes [4].

En general los talleres mecánicos son la fuente generadora principal de residuos de hidrocarburos (gasolina, diésel, aceite quemado y aditivos) los que son recolectados en depósitos y posteriormente tirados al suelo o en alcantarillas, provocando una contaminación. De esta manera se busca reducir el impacto y darle uso al residuo de los cambios de aceite, empleando el aceite quemado como combustible alternativo en los hornos ladrilleros del chote, municipio de Papantla, Ver. Por lo tanto, se recolectará aceite quemado de un taller mecánico y de las ladrilleras.

2.2. Aditivos para el mejoramiento de la combustión

Para realizar el mejoramiento de la combustión del aceite quemado se eligieron el diésel y el alcohol etílico de acuerdo con las mezclas mostradas en la Tabla 1.

TABLA 1. Porcentaje de mezclas

CLAVE DE IDENTIFICACIÓN	DESCRIPCIÓN
AQ01	Muestra de aceite quemado sin ser tratado
D01	Muestra de diésel empleado
AQD50/50	Mezcla de 50% aceite quemado + 50% diésel
AQD75/25	Mezcla de 75% aceite quemado + 25% diésel
AQ02	Muestra de aceite quemado.

2.3. Tratamiento del aceite quemado

Los tratamientos realizados a los aceites usados permiten mediante un grado de limpieza aumentar el porcentaje de la base lubricante presente en el aceite original, de manera que resulten aptas para su formulación y utilización.

Por su elevada capacidad calorífica, el aceite tratado tiene gran potencial para ser empleado como combustible no solo por sus propiedades y características, sino por la necesidad de contar con alternativas energéticas y suministro seguro de energéticos, al liberarlo de los componentes que lo hacen un residuo peligroso. Por tal motivo será sometido a un proceso ácido para lograr obtener un aceite limpio y que pueda ser utilizado como combustible alternativo en los hornos ladrilleros, es importante mencionar que el aceite usado contiene sustancias que se forman cuando el aceite se expone a temperaturas y presiones altas [5].

2.3. Caracterización del combustible alternativo mejorado

Se realizaron pruebas de caracterización a realizar al combustible alternativo mejorado: viscosidad cinemática (ASTM D-445), densidad relativa (ASTM D 1298), gravedad API (ASTM D 287), temperatura de inflamación (ASTM D 93), destilación (ASTM D 86), azufre (ASTM D 4294) y determinación de poder calorífico (NMX-AA-033-1985), la caracterización es importante para saber cómo mejorar el aceite



quemado para su utilización como combustible alternativo empleando el diésel y alcohol metílico en forma de mezcla.

3. RESULTADOS

Se realizó el tratamiento ácido para el aceite quemado y además se realizaron las mezclas con el diésel y alcohol metílico obteniendo para cada una de las muestras las caracterizaciones realizadas empleando cada una de las normas mencionadas anteriormente, se hizo el comparativo en un horno ladrillero el combustible mejorado.

3.1 Viscosidad cinemática ASTM D-445

Se puede observar en la figura 2 las diferencias de viscosidades cinemáticas que existen entre las muestras y se obtiene una comparación entre cada una de ellas.

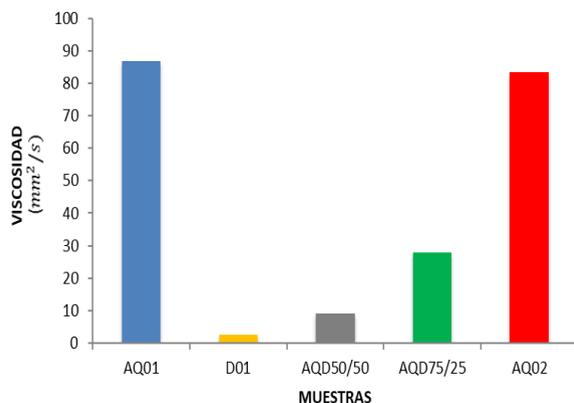


FIGURA 2. Viscosidad cinemática ASTM D-445

Se observa que de acuerdo con los resultados obtenidos el orden de mayor a menor con respecto a la viscosidad de las muestras se puede establecer la siguiente relación (1):

$$AQ01 > AQ02 > AQD75/25 > AQD50/50 > D01 \quad (1)$$

Lo cual indica que concuerdan estos valores con cada una de las muestras, ya que tiene mayores datos el aceite quemado (AQ01) que el diésel (D01), esto se debe a la presencia de sólidos en el aceite quemado que se atribuye a los metales, tierra o sólidos que adquirió durante su utilización el AQ01.

3.2 Densidad relativa ASTM D 1298

Se puede observar en la figura 3 las diferentes densidades relativas que existen entre las muestras y se obtiene una comparación entre cada una de ellas.

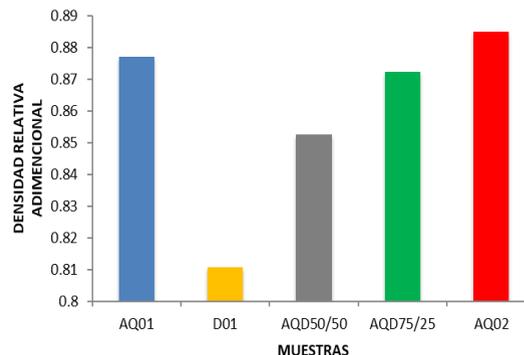


FIGURA 3. Densidades relativas ASTM D 1298

La gráfica nos proporciona resultados con un comportamiento similar al de la viscosidad ya que dependen de los sólidos que contengan las muestras. Se obtiene la siguiente relación (2) con respecto a los resultados obtenidos:

$$AQ02 > AQ01 > AQD75/25 > AQD50/50 > D01 \quad (2)$$

3.3 Gravedad API de las mezclas ASTM D 287

En la figura 4 se presentan los valores de grados API de cada muestra ya con la mezcla del diésel y el alcohol etílico, se obtiene una comparación entre cada una de ellas.

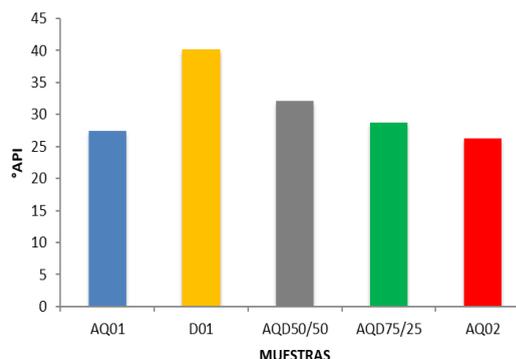


FIGURA 4. Grados API de las muestras ASTM D 287





Los resultados obtenidos nos llevan a poder obtener una relación en orden descendente (3):

$$D01 > AQD50/50 > AQD75/25 > AQ01 > AQ02 \quad (3)$$

Lo cual indica que los valores concuerdan con los resultados obtenidos, porque tiene mayores datos el diésel (D01) respecto al aceite quemado (AQ01).

3.4 Temperatura de inflamación ASTM D 93

En la figura 5 se observa la diferencia de temperatura de inflamación que existe entre cada una de las muestras. En la relación (4), se menciona de manera descendente los resultados obtenidos de este método.

$$AQ01 > AQ02 > AQD75/25 > AQD50/50 > D01 \quad (4)$$

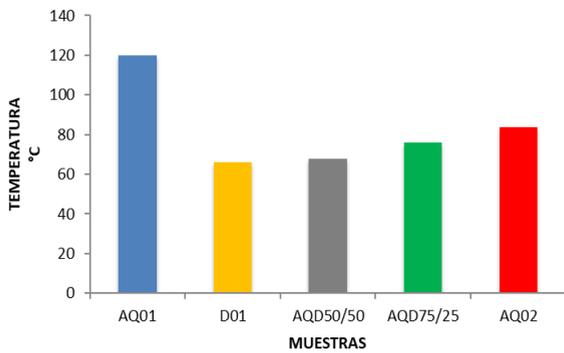


FIGURA 5. Temperatura de inflamación ASTM D 93

3.5 Destilación ASTM D 86

En las figuras 6–10 se observa los diferentes puntos de ebullición y se representa la relación existente entre temperatura y el porcentaje recuperado de cada muestra.

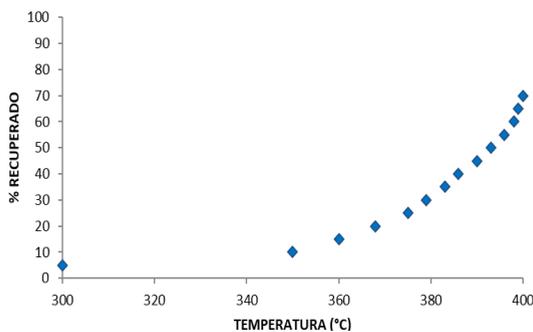


FIGURA 6. Destilación ASTM D 86 (muestra AQ01)

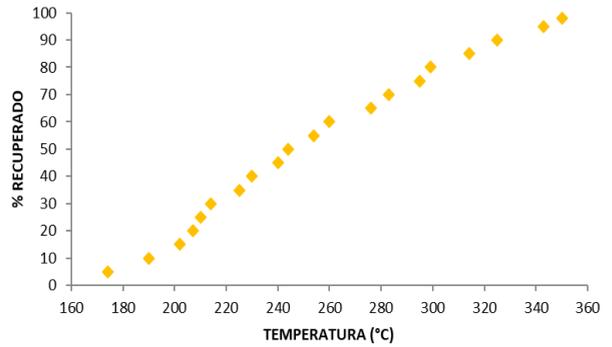


FIGURA 7. Destilación ASTM D 86 (muestra D01)

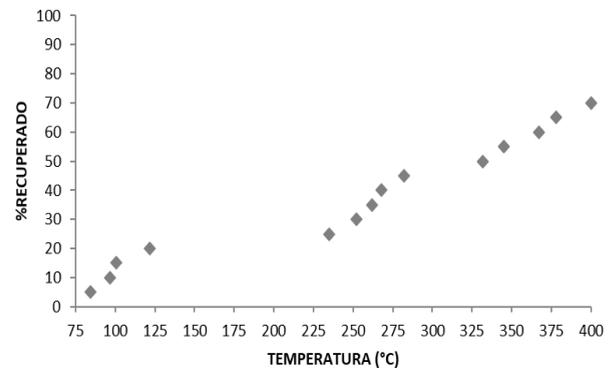


FIGURA 8. Destilación ASTM D 86 (mezcla AQD50/50)

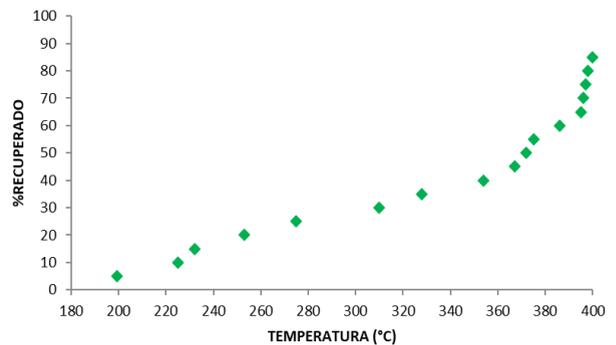


FIGURA 9. Destilación ASTM D 86 (mezcla AQD75/25)



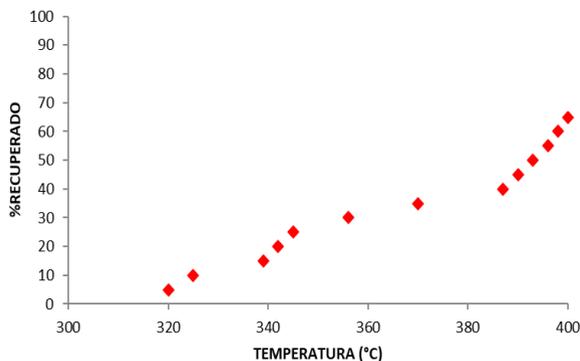


FIGURA 10. Destilación ASTM D 86 (muestra AQ02)

3.6 Azufre ASTM D 4294

En la figura 11 se observan los datos obtenidos y la diferencia de cantidad de azufre %peso que presenta cada una de las muestras. A continuación, se mencionan los resultados de manera descendente (5).

$$AQ02 > AQ01 > AQD75/25 > AQD50/50 > D01 \quad (5)$$

Lo cual indica que los resultados están por debajo del límite permisible en peso de azufre, de acuerdo con la Norma Oficial Mexicana NOM-051-ECOL-1993, que establece como límite máximo permisible el 2% en peso de azufre en el combustible líquido.

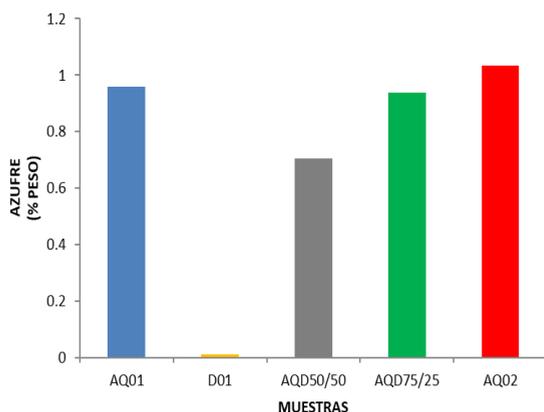


FIGURA 11. Azufre ASTM D 4294

3.7 Determinación de poder calorífico NMX-AA-033-1985

En la figura 12 se observan los resultados obtenidos y la diferencia que existe entre cada una de las muestras respecto a su poder calorífico. A continuación, se mencionan los resultados de manera descendente (6).

$$D01 > AQD50/50 > AQD75/25 > AQ01 > AQ02 \quad (6)$$

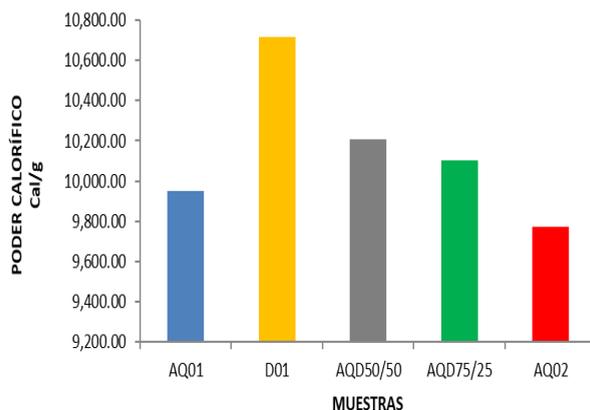


FIGURA 12. Poder calorífico NMX-AA-033-1985

3.8 Prueba de desempeño

Las pruebas de desempeño se realizaron en una ladrillera ubicada en el Chote, municipio de Papantla. Ver. En la figura 13 se muestra como es el humo que sale del horno ladrillero cuando se emplea el aceite quemado sin ser tratado y en la figura 14 se muestra el horno ladrillero, pero utilizando la mezcla AQD75/25 que muestra los mejores resultados en las caracterizaciones.





FIGURA 13. Horno ladrillero utilizando aceite quemado sin tratamiento.



FIGURA 14. Horno ladrillero utilizando la mezcla AQD75/25.

Se puede observar que el humo que se desprende de la quema de ladrillo tiene un color más claro y por lo tanto el impacto de contaminación es en menor grado.

4. CONCLUSIONES

Se logró obtener el mejoramiento de combustible empleado en un horno ladrillero en la comunidad del Chote, municipio de Papantla, Ver. En base a los resultados que se obtienen posteriores a la caracterización y las pruebas de desempeño que fueron realizadas en un horno ladrillero se determina que la mejor opción a emplear es el combustible con una mezcla de 75% aceite tratado con adición del 25% de diésel, ya que demostró tener propiedades que conllevan a mejorar los procesos de cocción y disminución de la contaminación. Es importante destacar que el combustible alternativo que se obtuvo después del tratamiento ácido demostró tener un nivel de contaminación menor y que por lo tanto cumple con los parámetros permitidos por las normas mexicanas (NMX) para los combustibles líquidos.

REFERENCIAS

- [1]. Padilla C, Audelo M, Buenaño L y Sánchez D, Evaluación de la contaminación de aceites lubricantes en el piso de talleres y lubricadoras automotrices caso: ciudad Riobamba. Dom. Cien. 8: 1626-1644 (2022). 10.23857/dc.v8i3
- [2]. Espinoza F, Tacuri F, Urgiles W. R. C., y Vázquez J, Algoritmo de predicción del consumo de combustible para mezcla de etanol anhídrido en ciudades de altura. Ingenius, 25; 41-49 (2020).10.17163/ings.n25.2021.04
- [3]. Corral A, De la mora A, Cota A, Corral R, Carrasco K, y Santana L. La cartografía de riesgo como instrumento técnico para la reubicación de la industria ladrillera del municipio de Juárez. Revista Internacional de Contaminación Ambiental. 26; 17-26 (2010).
- [4]. Clemente J, (2016) Implementación de plan de manejo de residuos peligrosos en las actividades operativas *del taller mecánico automotriz Alvarado S.R.L. en el distrito de Miraflores Arequipa 2014*. Universidad alas Peruanas. Facultad de Ingeniería y Arquitectura.
- [5]. Bailey A. E. (1984) *Grasas y aceites industriales*. España. Reverte.



Control Robusto Simple en una Columna de Absorción para Captura de CO₂

J.E. Lucas-Hernandez¹, C.E. Ramirez-Castelan²,
M. Rodriguez-Jara², H. Puebla³

¹ Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Posgrado en Ingeniería de Procesos, CDMX, 04210, México

² Universidad Autónoma Metropolitana, Cuajimalpa, Departamento de Ciencias Naturales e Ingeniería, CDMX, 02120, México

³ Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Energía, CDMX, 04210, México

Autor de Correspondencia: Hector Puebla (e-mail: hpuebla@azc.uam.mx).

RESUMEN El dióxido de carbono (CO₂) es uno de los componentes principales de las emisiones de gases de efecto invernadero. La captura de CO₂ se ha abordado principalmente por medio de la separación química o física de las mezclas de gases pre o post combustión. La absorción química es una tecnología atractiva altamente selectiva con los componentes a remover y con una eficiencia de captura muy alta. Las plantas de captura de CO₂ por absorción pueden integrarse o adaptarse fácilmente a cualquier sistema de generación de energía. Sin embargo, estos equipos al estar incorporados a plantas de generación de energía, sus corrientes de alimentación, así como las características de estos dependen de dichas plantas, por lo cual son propensos a sufrir cambios constantes en su operación, incluyendo perturbaciones externas. En este trabajo se introducen esquemas de control robustos simples para garantizar la remoción efectiva de CO₂ a pesar de los posibles cambios que se puedan suscitar durante el proceso. Los resultados muestran que el esquema de control propuesto tiene un desempeño superior a esquemas de control convencionales.

PALABRAS CLAVE: Captura de CO₂, Columna de absorción, Control robusto.

1. INTRODUCCIÓN

La alta y creciente demanda energética de la sociedad se ha satisfecho por muchos años con el uso de combustibles fósiles, los cuales han generado un incremento importante de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI). Los GEI

han acelerado de manera importante el calentamiento global del planeta. El dióxido de carbono (CO₂) destaca como uno de los componentes principales de los GEI [1]. Con la finalidad de reducir estas emisiones se han desarrollado y propuesto muchas estrategias y tecnologías eficientes [2,3].

Una de las estrategias más factible de implementar a corto plazo es el almacenamiento de CO₂ en sumideros con la ayuda de tecnologías de captura de carbono [4]. Dicha captura se ha abordado principalmente por medio de la separación química o física del CO₂ de la mezcla de gases pre o post combustión. Las principales tecnologías en esta área son las siguientes [3,4]: (i) absorción química, (ii) adsorción física, (iii) separación por membranas, y (iv) separación criogénica.

La absorción química es una tecnología que resulta ser altamente selectiva con los componentes a remover y con una eficiencia de captura muy alta; además de ser la única opción comercialmente atractiva. En efecto, las plantas de captura por absorción pueden integrarse o adaptarse fácilmente a cualquier sistema de generación de energía [3,4].

La absorción es una operación unitaria en la cual selectivamente se remueven ciertos componentes de una mezcla de gases poniéndose en contacto íntimo con líquidos absorbentes. La absorción se lleva a cabo en equipos llamados columnas de absorción o contactores. Sin embargo, estos equipos al estar incorporados a plantas de generación de energía, por lo tanto, sus corrientes de alimentación, así como las características de estas dependen de dichas plantas y son propensos a sufrir cambios constantes en su condición de operación. Entonces, es fundamental en la operación de estos procesos tener un control estricto en la captura de CO₂,





de manera que se garantice la remoción efectiva de dicho compuesto. Para este fin, existen muchas estrategias de control las cuales varían en su desempeño y en su complejidad [5-13].

Para el diseño y análisis de cualquier sistema de control es necesario contar con un modelo matemático del proceso a controlar. Los modelos de columnas de captura de CO₂ conducen a sistemas de ecuaciones diferenciales parciales no-lineales con diversos parámetros de transporte y cinéticos que pueden presentar variaciones importantes generando diferencias entre la descripción que se obtiene del modelo y el proceso [14,15]. Más aun, la presencia de variaciones en las condiciones de operación debidas a cambios en condiciones de diseño, de entrada, y disminución de la efectividad del líquido absorbente, conducen a una baja eficiencia de la captura de CO₂. Debido a su simplicidad y buen desempeño, en la literatura se han propuesto y aplicado principalmente esquemas de control clásico PID y control de modo predictivo (MPC).

Nittaya et al. [6] introducen un modelo dinámico de una planta completa de captura de CO₂ post-combustión mediante absorción utilizando MEA. Para el control de la planta se utilizan esquemas de control clásico PI combinado técnicas heurísticas, el análisis las ganancias relativas, y sintonizado con reglas PI-IMC. El objetivo de los esquemas de control fue mantener la composición de CO₂ en el producto gaseoso en 95 % mol manipulando 8 variables distintas incluyendo válvulas para regular medios de calefacción y refrigeración y válvulas de los caudales del proceso. Mechleri et al. [8] aplican controladores clásicos PID, para la operación de un proceso de captura de CO₂ postcombustión integrado a una central eléctrica. Las estrategias se enfocan en manipular el caudal del absorbente pobre y la temperatura del rehervidor con el objetivo de alcanzar una velocidad de captura de CO₂ deseada.

Contribuciones relevantes de MPC son las siguientes. Hauger et al. [9] introduce el MPC no lineal (NMPC) en dos plantas pilotos para captura de CO₂ post-combustión. El NMPC propuesto compensa las perturbaciones de los gases de combustión para obtener la relación de captura deseada, a partir de la variación en la presión del rehervidor y del flujo del líquido absorbente. Jung et al. [10] introducen el MPC robusto con el objetivo de regular la velocidad de captura de CO₂ teniendo como variables a manipular el flujo del absorbente pobre y la temperatura del rehervidor. Jung et al. [11], proponen una MPC para el proceso de captura de carbón con un stripper avanzado flash (AFS) que puede regular el proceso bajo

varios escenarios que involucran cambios significativos en las variables operativas. La variable a controlar es la velocidad de captura de CO₂ y se consideran 4 variables a manipular: el flujo de absorbente utilizado, la temperatura del rehervidor y el caudal de dos corrientes bypass caliente y frío. Sultan et al. [12], evalúan distintos modelos matemáticos de captura de CO₂ basada en el sistema de absorción/stripping, con el objetivo de identificar el más apropiado para implementar MPC rápido. El objetivo del controlador es alcanzar la composición deseada de CO₂ en el gas de salida manipulando el flujo del líquido absorbente. Romero et al. [13], implementan dos esquemas de control robustos basados en modelo para regular la concentración de CO₂ a la salida de una columna de absorción de lecho empacado. Los dos esquemas utilizados son el control por compensación de error de modelado (MEC), donde se agrupan los términos inciertos y se estiman con un observador, y el NMPC. En ambos controladores se manipula la velocidad de la alimentación de la corriente gaseosa.

Con base a las ideas presentadas por Rodríguez-Jara et al. [16] y Romero et al. [13], en este trabajo se aplica una estrategia de control robusta simple como una alternativa a los métodos propuestos. El esquema de control propuesto se basa en el modelo de entrada-salida simple mejorado con estimación y compensación de incertidumbres y perturbaciones externas. Los controladores que se aplican con base a este modelo mejorado incluyen el MEC y el control de modo deslizante (SMC), el cual tiene una estructura simple y buenas propiedades de robustez.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1. Descripción del caso de estudio

Se considera un proceso de endulzamiento de gas natural, el cual consiste en un par de equipos principales: una columna de absorción y una columna stripper; acompañados de diversos intercambiadores de calor y tanques de separación [15]. La columna de absorción tiene la función de remover los compuestos de interés de la mezcla de gases utilizando un líquido absorbente, mientras que la columna stripper purifica dicho absorbente de los compuestos removidos para así ser reutilizado en el proceso de absorción. El proceso está conformado por distintos equipos los cuales tienen una función importante en el proceso completo de absorción y regeneración del solvente, sin embargo, este trabajo se centra en la columna de absorción, así como en sus corrientes de alimentación y de salida [15].



La columna empacada tiene dos corrientes de entrada, gas amargo por la parte inferior para que ascienda a través de la columna y una solución acuosa de MDEA (Metildietanolamina), que tiene la función de absorbente, por la parte superior para que caiga por gravedad, de forma que se tiene una configuración del equipo a contracorriente lo cual promueve la transferencia de masa. La primera corriente se alimenta con un flujo molar de 3343.32 kmol/h con fracciones molares de CO₂ y H₂S de 0.0215 y 0.015 respectivamente, mientras que la segunda corriente con un flujo de 2094.23 kmol/h con fracción molar de MDEA de 0.129 [15].

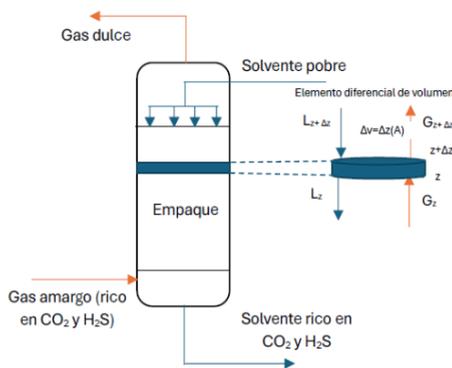


Figura 1. Esquema de la columna de absorción de CO₂.

Las condiciones de operación de la columna (46.85 °C y 70 kg/cm²) y el contacto íntimo propiciado por el empaque dentro de la columna y a la configuración del equipo a contracorriente, permiten que se lleven a cabo reacciones con el CO₂ y H₂S en la corriente gaseosa formando compuestos solubles en agua fáciles de remover por la solución de MDEA. El gas dulce (gas sin H₂S y CO₂) sale por la parte superior de la columna, mientras que la solución rica en CO₂ y H₂S sale por el fondo, la cual se envía a la columna stripper mostrada donde se remueven los gases ácidos de la solución MDEA y así reintegrar el solvente nuevamente al proceso de absorción.

2.2. Modelo matemático dinámico de la columna

Las consideraciones principales para derivar el modelo de la columna de absorción son las siguientes [15]: (i) Se considera transferencia de masa por difusión en la dirección axial y se supone que está bien mezclado en la dirección axial. (ii) La caída de presión a lo largo de la columna se considera insignificante. (iii) Se producen cambios de fase para el CO₂ y H₂S, los demás componentes del gas natural solo existen en la

fase gaseosa. (iv) Existe equilibrio térmico entre las fases, la fase gaseosa es ideal. (v) No hay acumulación en las películas de gas y líquido. (vi) La fase líquida y gaseosa tienen una velocidad constante en el dominio axial para un caudal de entrada determinado.

El modelo resultante es [15],

$$\frac{\partial C_{g,i}}{\partial t} = D_{g,i} \frac{\partial^2 C_{g,i}}{\partial z^2} - u_g \frac{\partial C_{g,i}}{\partial z} - K_{g,i} a (C_{g,i} - C_{l,i}), \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_{l,i}}{\partial t} = D_{l,i} \frac{\partial^2 C_{l,i}}{\partial z^2} - u_l \frac{\partial C_{l,i}}{\partial z} - K_{g,i} a (C_{g,i} - C_{l,i}) - (k_{i-MDEA} C_{l,i} C_{MDEA}) \quad (2)$$

Donde $i = \text{H}_2\text{S}, \text{CO}_2$.

2.3. Control robusto basado en modelo entrada-salida

Los diseños de control basados en modelo del proceso tienen tres limitaciones: (i) La dificultad de obtener un modelo del proceso fenomenológico simple para fines de control, (ii) la dependencia no directa entre la variable a manipular y la entrada de control, (iii) incertidumbres paramétricas y estructurales del modelo. Rodríguez-Jara et al. [16] proponen una estrategia de control robusta basada en un modelo lineal simple entrada – salida que considere las incertidumbres del modelo, lo cual conduce a un diseño simple, con buenas propiedades de robustez y con reglas de sintonización sencillas. Las bases del diseño se presentan a continuación.

La relación entrada de control ($u(t)$) - variable a controlar ($y(t)$) o modelo entrada-salida de muchos procesos se puede aproximar a un modelo simple de primer orden con la siguiente función de transferencia,

$$G(s) = \frac{Y(s)}{U(s)} = \frac{k_p}{\tau_0 s + 1}, \quad (3)$$

Donde k_p y τ_0 son la ganancia en estado estacionario y la constante de tiempo del proceso. Aplicando la transformada de Laplace inversa se obtienen el modelo de primer orden,

$$\frac{dy(t)}{dt} = -\frac{y(t)}{\tau_0} + \frac{k_p}{\tau_0} u(t) \quad (4)$$

Se introduce el término de incertidumbres $\eta(t)$, el cual agrupa los términos asociados a la reducción del modelo entrada-salida real por una aproximación lineal simple, perturbaciones



que se pueden presentar y parámetros inciertos de la función de transferencia aproximada,

$$\frac{dy(t)}{dt} = -\frac{y(t)}{\tau_0} + \frac{k_p}{\tau_0} u(t) + \eta(t), \quad (5)$$

Para estimar las incertidumbres del modelo $\eta(t)$, se introduce un observador de estados simple tipo gradiente,

$$\frac{d\bar{\eta}(t)}{dt} = \tau_e^{-1}(\eta(t) - \bar{\eta}(t)), \quad (6)$$

Donde τ_e es un parámetro del observador denominada constante de tiempo de estimación y está asociada a la velocidad de convergencia de la estimación de las incertidumbres. El estimador de estados se puede re-escribir como,

$$\frac{dw(t)}{dt} = \frac{y(t)}{\tau_0} + \frac{k_p}{\tau_0} u(t) - \bar{\eta}(t), \quad (7)$$

Donde,

$$\bar{\eta}(t) = \frac{w(t)+y(t)}{\tau_e}, \quad (8)$$

Entonces, al usar las incertidumbres estimadas en lugar de las incertidumbres reales el modelo entrada-salida mejorado se puede escribir como,

$$\frac{dy(t)}{dt} = -\frac{y(t)}{\tau_0} + \frac{k_p}{\tau_0} u(t) + \bar{\eta}(t) \quad (9)$$

El cual combinado con el estimador de incertidumbres proporciona una mejor descripción del proceso real.

A partir del modelo simple entrada-salida mejorado, y siguiendo las ideas de diseño del control por compensación de error de modelado (MEC) y de modo deslizante (SMC) descritas por Rodríguez-Jara et al. [16] los esquemas de control resultante son los siguientes.

El controlador MEC esta dado por,

$$u(t) = \frac{\tau_0}{k_p} \left[\frac{y(t)}{\tau_0} - \frac{e(t)}{\tau_c} - \bar{\eta}(t) + \frac{dy_{ref}}{dt} \right] \quad (10)$$

Donde τ_c es el único parámetro del controlador y se denomina la constante de tiempo a lazo cerrado, la cual esta asociada a la velocidad de convergencia a la referencia deseada. La

selección de los parámetros del observador y el controlador son,

$$\tau_0 > \tau_c > \tau_e \quad (11)$$

El controlador SMC esta dado por,

$$u(t) = \frac{\tau_0}{k_p} \left(\frac{y(t)}{\tau_0} - \eta(t) + \lambda \cdot e(t) \right) + K_D \cdot \text{signs}(s) \quad (12)$$

Donde los parámetros del controlador son λ y K_D , los cuales se pueden seleccionar como,

$$\lambda = \frac{0.5}{\tau_0}, K_D = \frac{0.1}{k_p} \quad (1)$$

La implementación de los dos controladores propuestos, y su comparación con el control PI sintonizado con el método PID-IMC.

3. CONTROL ROBUSTO EN UNA COLUMNA DE ABSORCION

3.1. Simulación base del proceso y modelo simple-entrada-salida

Para la simulación numérica se consideran los parámetros reportados en Shafeyan et al. [15] y Romero et al. [13]. El modelo resuelve con el método de líneas discretizando la coordenada espacial con diferencias finitas centradas y las ecuaciones diferenciales ordinarias se resuelven con el método de Runge-Kutta 4 orden.

Tabla 1. Parámetros para la simulación base [13,15].

Parámetro	Valor
Altura	19.753 m
Diámetro	4.52 m
Temperatura	46.85 C
Presión	70 kg/cm ²
Flujo de alimentación de corriente gaseosa	3343.32 kmol/h
Flujo de alimentación de corriente líquida	2094.22 kmol/h
Velocidad de alimentación de corriente gaseosa	63.19 m/h
Velocidad de alimentación de corriente líquida	3.96 m/h





Se debe notar que el interés de operación y también para fines de control son las condiciones que se alcanzan a la salida de la columna.

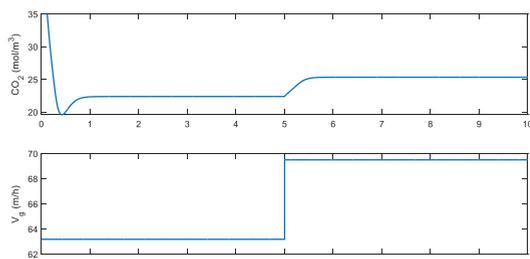


Figura 2. Simulación base de la columna de absorción de CO₂.

Los resultados de la simulación numérica base, incluyendo un cambio escalón en la velocidad de gas para obtener el modelo simple entrada-salida se muestran en la Figura 1. Con el valor base de $u(t)$ de 63.19 m/h las concentraciones a la salida de CO₂ y H₂S son 18 y cercana a 0 mol/m³ (no se muestra), respectivamente. Se puede observar que la respuesta se aproxima muy bien a un modelo simple entrada-salida de primer orden.

3.2. Control robusto simple

El problema de control se puede establecer como mantener o alcanzar una concentración deseada de CO₂ en la corriente gaseosa, manipulando la velocidad de alimentación de la corriente gaseosa.

Para el diseño de control se realizan las siguientes consideraciones: (i) La entrada de control está acotada por los límites dados por, $32 \text{ m/h} \leq u \leq 70 \text{ m/h}$. (ii) El modelo representado tiene incertidumbres. (iii) La referencia deseada se establece a través de simulaciones numéricas a dos valores, 15 y 7.5 mol/m³. (iv) Las perturbaciones que se consideran para las simulaciones numéricas son cambios en la referencia deseada en $t = 15 \text{ h}$, y perturbación escalón de un 20 % más de concentración de CO₂ de entrada al proceso.

En la Figura 2 se muestra el desempeño de los controladores MEC y SMC y su comparación con un control PI. Se puede observar que los controladores MEC y SMC alcanzan las referencias en forma suave y minimizan el efecto de la perturbación.

El control MEC muestra una entrada de control con un mayor sobredisparo inicial al activarse. El control PI muestra un comportamiento más degradado en la activación y el cambio de referencia. El controlador SMC tiene la característica que su respuesta es más rápida sin sobredisparos

importantes y para este caso de estudio no presenta efectos de chattering.

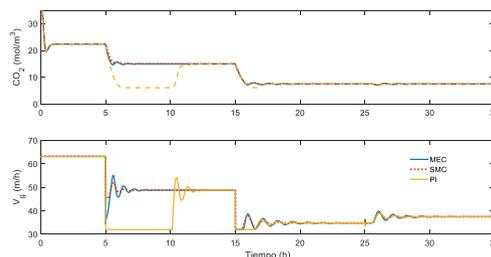


Figura 3. Desempeño de los controladores MEC, SMC y PID en el control de CO₂ en la columna de absorción.

5. CONCLUSIONES

La captura de CO₂ en columnas de adsorción presenta retos operacionales importantes que incluyen variaciones en las condiciones de operación y diseño. Con la finalidad de minimizar el efecto de estas variaciones en la concentración de salida es necesario implementar esquemas de control. Para el diseño de esquemas de control en procesos con alta incertidumbre del modelo, es deseable que los esquemas de control sean robustos. En este trabajo se implementa un esquema de control robusto que se basa en un modelo simple entrada-salida aumentado con estimación de incertidumbres. A partir del modelo mejorado resultante se diseñan y aplican dos esquemas de control robustos. Los resultados muestran que el esquema de control SMC presenta un mejor desempeño. El desempeño del control MEC es también aceptable pero con mayores tiempos de ajuste. El control PI tuvo un comportamiento limitado comparado con los controladores basados en modelo, sin embargo, se considera aceptable, ya que solventó bien las 3 evaluaciones, aunque de manera retardada. Disminuir la velocidad de alimentación de la corriente gaseosa fue una acción muy repetida en todos los controladores para alcanzar las referencias y para solventar la perturbación, sin embargo, esto disminuye la eficiencia de la absorción, por lo cual en la práctica resultaría necesario incrementar el tiempo de residencia dentro de la columna para remover la cantidad de CO₂ deseada.

REFERENCIAS

- [1]. Yoro, K. O., & Daramola, M. O. (2020). CO₂ emission sources, greenhouse gases, and the global warming effect. In *Advances in Carbon Capture* (pp. 3-28). Woodhead Publishing.





- [2]. Mondal, M. K., Balsora, H. K., & Varshney, P. (2012). Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: A review. *Energy*, 46(1), 431-441.
- [3]. Yu, C. H., Huang, C. H., & Tan, C. S. (2012). A review of CO₂ capture by absorption and adsorption. *Aerosol and Air Quality Research*, 12(5), 745-769.
- [4]. Sreenivasulu, B., Gayatri, D. V., Sreedhar, I., & Raghavan, K. V. (2014). A journey into the process and engineering aspects of carbon capture technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, 1324-1350.
- [5]. Salvinder, K. M. S., Zabiri, H., Taqvi, S. A., Ramasamy, M., Isa, F., Rozali, N. E. M., ... & Shariff, A. M. (2019). An overview on control strategies for CO₂ capture using absorption/stripping system. *Chemical Engineering Research and Design*, 147, 319-337.
- [6]. Nittaya, T., Douglas, P. L., Croiset, E., & Ricardez, L. A. (2014). Dynamic modelling and control of MEA absorption processes for CO₂ capture from power plants. *Fuel*, 116, 672-691.
- [7]. Zhang, Q., Turton, R., & Bhattacharyya, D. (2016). Development of model and model-predictive control of an MEA-based postcombustion CO₂ capture process. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55(5), 1292-1308.
- [8]. Mechleri, E., Lawal, A., Ramos, A., Davison, J., & Mac Dowell, N. (2017). Process control strategies for flexible operation of post-combustion CO₂ capture plants. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 57, 14-25.
- [9]. Hauger, S. O., Enaasen Flo, N., Kvamsdal, H., Gjertsen, F., Mejdell, T., & Hillestod, M. (2019). Demonstration of non-linear model predictive control of post-combustion CO₂ capture processes. *Computers & Chemical Engineering*, (123), 184-195.
- [10]. Jung, H., Im, D., Heo, S., Kim, B., & Lee, J. H. (2020). Dynamic analysis and linear model predictive control for operational flexibility of post-combustion CO₂ capture processes. *Computers & Chemical Engineering*, 140, 106968.
- [11]. Jung, H., Heo, S., & Lee, J. H. (2021). Model predictive control for amine-based CO₂ capture process with advanced flash stripper. *Control Engineering Practice*, 114, 104885.
- [12]. Sultan, T., Zabiri, H., Shahbaz, M., & Shah Maulud, A. (2022). Model Analysis for the Implementation of a Fast Model Predictive Control Scheme on the Absorption Stripping CO₂ Capture Plants. *American Chemical Society*, 7(10), 8437-8455.
- [13]. Romero, J. A., Zurita, B. M., Gutiérrez, M. A., & Hernández, E. (2022). Robust model-based control of a packed absorption column for the natural gas sweetening process. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 21(4), 461-471.
- [14]. Gaspar, J., & Cormos, A. M. (2012). Dynamic modeling and absorption capacity assessment of CO₂ capture process. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 8, 43-55.
- [15]. Shafeeyan, M. S., Wan Daud, W., & Shamiri, A. (2014). A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption. *Chemical Engineering Research and Design*, 92, 961-988.
- [16]. Rodríguez, M., Flores, H., Velasco, A., & Puebla, H. (2021). Robust Control Framework Based on Input - Output Models Enhanced with Uncertainty Estimation. *Studies in Informatic and Control*, 30(1), 99-108.





Control Robusto en la Potabilización de Agua por Ozonización en Contactores de Placa

C. Felix-Priego¹, M. Rodriguez-Jara², H. Puebla¹

¹ Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Energía, CDMX, 04210, México

² Universidad Autónoma Metropolitana, Cuajimalpa, Departamento de Ciencias Naturales e Ingeniería, CDMX, 02120, México

Autor de Correspondencia: Hector Puebla (e-mail: hpuebla@azc.uam.mx).

RESUMEN Los procesos de desinfección de aguas para sistemas de potabilización o para el tratamiento de aguas residuales son importantes para la sociedad y la industria. El empleo de ozono como agente oxidante ha ganado aceptación debido a menores riesgos para la salud y el medio ambiente. Uno de los principales problemas del empleo de ozono es el suministrar una dosis adecuada que garantice la completa eliminación de contaminantes, además de minimizar la cantidad de ozono remanente y evitar que se convierta en un contaminante atmosférico. En este trabajo se diseña y aplica un esquema de control robusto para un proceso de ozonización para la potabilización de agua en un contactor de celdas paralelas. Los resultados muestran que es posible operar en forma eficiente este tipo de procesos con una estrategia de control robusta simple.

PALABRAS CLAVE: Ozonización de agua, contactor de placas, tratamiento de aguas, control robusto.

1. INTRODUCCIÓN

Los procesos de desinfección de aguas forman parte importante de los procesos de tratamiento [1]. En el caso de México la mayoría de las plantas de tratamiento de aguas residuales, así como las de potabilización emplean cloro como agente desinfectante [2]. Sin embargo, el uso de cloro como agente desinfectante genera algunos inconvenientes. Por ejemplo, generalmente se suministra cloro en exceso para lograr una completa oxidación de la materia orgánica y biológica presentes en el agua. Esto genera la acumulación de cloro remanente el cual debido a su alta actividad química puede reaccionar con ciertos compuestos orgánicos

presentes en el agua para producir trihalometanos (THMs). La presencia de THMs representa un riesgo para la salud humana, pues se sabe que estos compuestos son cancerígenos [2,3]. El ozono es una alternativa prometedora para esta clase de procesos, debido a que ofrece una mayor capacidad oxidativa y no produce residuos peligrosos en el agua [4,5].

El proceso de desinfección con ozono u ozonización se compone de dos etapas [4,5]: generación de ozono y contacto ozono-agua. En la actualidad existe disponibilidad de equipos generadores de ozono por lo que la producción resulta viable en términos económicos. Una vez generado el ozono, este se introduce en una cámara de contacto gas-líquido, donde se mezcla con el efluente a tratar y se producen las reacciones de oxidación [4,5]. La cantidad de ozono suministrada en los procesos de ozonización se determina en función del caudal de agua a tratar, sin tener en cuenta la concentración de contaminantes en el agua, la cual varía continuamente [6]. Es importante controlar la dosis de ozono suministrada para garantizar la oxidación de la materia orgánica y la destrucción de microorganismos [7], que es el objetivo de este proceso, además de minimizar la cantidad de ozono remanente y evitar que se convierta en un contaminante atmosférico. Entonces, los estudios y diseños de control de procesos se consideran relevantes para esta clase de procesos.

Los trabajos reportados en la literatura sobre control del proceso de ozonización para el tratamiento de contaminantes son escasos [8-12]. Sin embargo, en los procesos de ozonización resulta de vital importancia el control de la dosis de ozono suministrada al agua. Si la dosis resulta muy baja no se eliminarán la totalidad de microorganismos y materia orgánica que pudieran estar presentes en el agua. Si la concentración de ozono a la salida



del proceso supera ciertos límites es posible que se generen productos indeseables en el agua como los bromatos [7]. La forma más común de controlar la dosis de ozono es en función del flujo de agua que entra el proceso, a mayor flujo la cantidad de ozono aumenta [9]. Este método presenta muchas limitaciones principalmente porque no tiene en cuenta las características del agua a tratar, las cuales no son constantes en función del tiempo [12].

Los esquemas de control propuestos en procesos de ozonización incluyen sistemas de control a lazo abierto y a lazo cerrado [8-12]. En los sistemas de control a lazo abierto se determina el perfil de dosificación de ozono con base a las características de operación del proceso. Por otro lado, en los sistemas de control a lazo cerrado, el sistema de control depende de la medición de la variable a controlar y el valor de operación deseado, y con base a tal información se hacen los ajustes en la entrada de control o variable manipulable.

En el caso del diseño de sistemas de control a lazo cerrado retroalimentados, una propuesta es monitorear la concentración de ozono residual a la salida del proceso que garantice un alto grado de exposición del agua a tratar y mantener bajas concentraciones de bromatos. Usando esta propuesta Wang et al. [12], Dongsheng et al., [9] y Niu et al. [10] introducen diferentes esquemas de control. Wang et al. [12] propone el diseño de un control de modelo interno (IMC) y lo compara con un controlador clásico proporcional-integral derivativo (PID). Los autores se basan en un modelo simple de una función de transferencia para el diseño del controlador. Wang et al. [11] presentan el diseño de un control de modo predictivo basado en un modelo de redes neuronales. Dongsheng et al. [9], aplican control IMC con base a un modelo de redes neuronales para representar al proceso. Finalmente, Niu et al. [10] propone un control MPC con estimación de incertidumbres de un modelo base de una función de transferencia. Se debe notar que, en los esquemas de control propuestos, el modelo para representar al proceso se basa en funciones de transferencia o redes neuronales dada la complejidad del proceso a modelarlo por principios de conservación. Sin embargo, en los modelos simples entrada-salida, existen diversas incertidumbres entre el modelo y el proceso real que pueden generar problemas al implementarse el controlador resultante en el proceso real. Así, es deseable proporcionar cierto grado de robustez o tolerancia a estas diferencias entre el modelo del proceso y el proceso real.

En este trabajo se usan las ideas presentadas por Rodríguez-Jara et al. [13] para el diseño de esquemas de control robustos con base a una función de transferencia simple mejorada con estimación de incertidumbres. El

desempeño del controlador resultante se compara con el control PI. Los resultados muestran que el esquema de control propuesto permite un buen control del ozono residual en la planta de ozonización de contactor de placas.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1. Descripción del caso de estudio

Wang et al. [12], realizaron un estudio en una planta potabilizadora, con el objetivo de implementar estrategias de control en la dosis de ozono suministrada en el proceso analizado. El equipo de contacto gas-liquido analizado en este caso consiste en un contactor de celdas paralelas, en su interior se encuentran 6 compartimientos como se muestra en la Fig. 1.

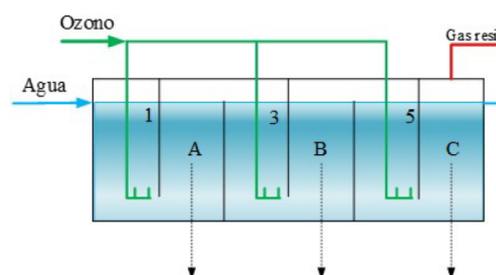


Fig. 1. Esquema del contactor O₃-agua.

En las celdas etiquetadas como A, B y C es donde se efectúa la descomposición del ozono degradando los contaminantes presentes en el agua mientras que en las celdas 1, 3 y 5 se inyecta la corriente gaseosa con una determinada concentración de ozono. El equipo estudiado tiene una capacidad de 6000m³/h y en su interior se presentan distintos regímenes de flujo. La corriente gaseosa que se suministra al proceso normalmente tiene una concentración de ozono de entre 0.6-1.4 mg/l.

2.2. Modelo matemático dinámico de la columna

Este proceso se describe en forma matemática mediante la ecuación entrada-salida simple [12]:

$$\tau_0 \cdot \frac{dy(t)}{dt} + y(t) = K \cdot u(t - \tau), \quad (1)$$

Donde $y(t)$ es el ozono residual, $u(t)$ es la dosis de ozono, K es una ganancia en estado estacionario del proceso, τ_0 es la



constante del tiempo del proceso, τ es un tiempo de retardo de respuesta entrada-salida.

Este modelo se puede representar mediante la siguiente función de transferencia con retardo:

$$G_p(s) = \frac{Y(s)}{U(s)} = \frac{K}{\tau_0 s + 1} \cdot \exp(-\tau \cdot s) \quad (2)$$

Las constantes del proceso y retardo para el caso de estudio están reportadas en Wang et al. [12] y son $K=0.46$, $\tau_0 = 2.6$, $\tau = 7.8$.

La Figura 2 muestra los resultados de la simulación base, incluyendo un cambio escalón en $t = 50$ min.

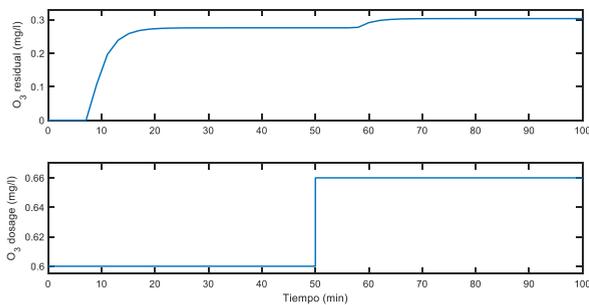


Fig. 2. Simulación base entrada-salida del contactor O₃-agua.

Se puede notar que antes del cambio escalón y al final de la simulación el valor de ozono residual es cercano a 0.275 y 0.3 mg/l, respectivamente. La dosis de ozono se define como la masa de ozono producida por 1 L de agua, con un rango normal de 0.6-1.4 mg/L.

2.3. Control robusto basado en modelo entrada-salida

Para derivar el controlador robusto se considera la función de transferencia del proceso de primer orden en el tiempo y el retardo se incluye en la incertidumbre del modelo [12].

$$\frac{dy(t)}{dt} = -\frac{y(t)}{\tau_0} + \frac{K}{\tau_0} u(t) + \eta(t), \quad (3)$$

donde $\eta(t)$ es el término que agrupa las incertidumbres asociadas a perturbaciones externas, parámetros inciertos, y reducción del modelo, incluyendo el retardo.

Las incertidumbres se estiman con un observador de estados simple tipo gradiente, el cual después de algunas manipulaciones algebraicas se puede escribir como sigue,

$$\frac{dw(t)}{dt} = \frac{y(t)}{\tau_0} + \frac{K}{\tau_0} u(t) - \bar{\eta}(t), \quad (4)$$

con,

$$\bar{\eta}(t) = \frac{w(t)+y(t)}{\tau_e}, \quad (5)$$

Donde τ_e es una constante de tiempo de estimación. El modelo entrada-salida con incertidumbres aproximadas se puede escribir como,

$$\frac{dy(t)}{dt} = -\frac{y(t)}{\tau_0} + \frac{K}{\tau_0} u(t) + \bar{\eta}(t) \quad (6)$$

El cual combinado con el estimador de incertidumbres proporciona una mejor descripción del proceso real.

El enfoque de control MEC conduce al controlador dado por,

$$u(t) = \frac{\tau_0}{K} \left[\frac{y(t)}{\tau_0} - \frac{e(t)}{\tau_c} - \bar{\eta}(t) + \frac{dy_{ref}}{dt} \right] \quad (7)$$

Donde τ_c es la constante de tiempo a lazo cerrado. Las dos constantes de tiempo del diseño MEC, se pueden asignar con la regla simple, y el controlador son,

$$\tau_0 > \tau_c > \tau_e \quad (8)$$

La constante a lazo cerrado está relacionada a la velocidad de convergencia a la referencia deseadas y la constante de estimación a la velocidad de convergencia de la estimación de incertidumbres. Valores pequeños aceleran estas convergencias, pero inducen acciones de la entrada de control más agresivas.

3. CONTROL ROBUSTO DEL OZONO RESIDUAL EN EL CONTACTOR O₃-AGUA

3.1. Problema de control

El objetivo es que la corriente de agua a la salida del proceso tenga una concentración de ozono de entre 0.2-0.45 mg/l (ozono residual) [12]. Se considera primero una referencia de 0.3 mg/l y posteriormente se evalúa el controlador a un cambio de referencia de 0.4 mg/l. El desempeño del controlador se compara además con un controlador PID sintonizado con la herramienta de Simulink-Matlab que se basa en la respuesta del modelo lineal en la frecuencia con un buen compromiso de desempeño-estabilidad-robustez.





3.2. Simulaciones numéricas

La Figura 3 muestra el desempeño del controlador MEC y su comparación con el controlador PI. Los parámetros del controlador MEC se seleccionan como

$$\tau_c = 5, \tau_e = 3 \quad (9)$$

Los parámetros del control PI son,

$$K_p = 1.02, \tau_I = 5.85 \quad (10)$$

Se puede observar que el desempeño de los dos esquemas de control es muy similar en tiempo en el cual se alcanza la referencia deseada y el perfil de la entrada de control. Los dos controladores muestran además un ligero efecto de retardo en la variable a controlar debido al tiempo de retardo entrada-salida. Se puede además notar que al cambiar el valor de referencia al controlador ajusta incrementado el O₃ dosificado debido a que la referencia deseada es mayor.

Al comparar los resultados obtenidos con el control MEC y el PI con el control IMC reportado por Wang et al. [12] se observa un desempeño similar.

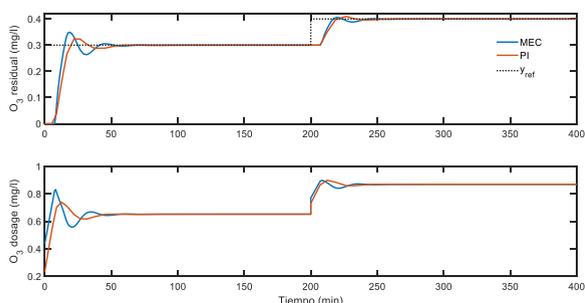


Fig. 3. Implementación del control MEC y PID para el control del O₃ residual.

5. CONCLUSIONES

El problema de control de la dosis de ozono en procesos de ozonización es un tema de interés creciente en la comunidad científica. La evaluación de distintos esquemas de control permite comparar los resultados reportados y contribuye al desarrollo de sistemas de control simples con buenas propiedades de robustez. El principal objetivo en los contactores de ozono-agua tratada es minimizar los riesgos que genera este proceso, en particular el evitar la formación de bromatos. Los modelos de entrada-salida, como es el caso de

las funciones de transferencia, permiten que la implementación de esquemas de control sea relativamente sencilla. En el caso estudiado se diseñó e implementó un esquema de control robusto simple usando la técnica de compensación de error de modelado y se comparó su desempeño frente a un esquema de control PI e IMC reportado en la literatura. Si bien los desempeños son comparables, la consideración explícita de la incertidumbre del modelo permite un diseño de control más transparente y que puede ser asimilado por los operadores para su posible implementación práctica.

REFERENCIAS

- [1]. Ellis, K. V. (1991). Water disinfection: a review with some consideration of the requirements of the third world. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 20(5-6), 341-407.
- [2]. Nielsen, A. M., Garcia, L. A. T., Silva, K. J. S., Sabogal-Paz, L. P., Hincapié, M. M., Montoya, L. J., Galeano, L., Galdos-Balzategui, A., Reygadas, F., Herrera, C., Golden, S., Byrne, J.A. & Fernández-Ibáñez, P. (2022). Chlorination for low-cost household water disinfection—A critical review and status in three Latin American countries. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 244, 114004.
- [3]. Zafra, A. S. (2008). Efectos de los trihalometanos sobre la salud. *Hig. Sanid. Ambient.*, 8, 280-285.
- [4]. Langlais, B., Reckhow, D. A., & Brink, D. R. (Eds.). (2019). *Ozone in Water Treatment: Application and Engineering*. Routledge.
- [5]. Wei, C., Zhang, F., Hu, Y., Feng, C., & Wu, H. (2017). Ozonation in water treatment: the generation, basic properties of ozone and its practical application. *Reviews in Chemical Engineering*, 33(1), 49-89.
- [6]. Oh, H. J., Kim, W. J., Choi, J. S., Gee, C. S., Hwang, T. M., Kang, J. G., & Kang, J. W. (2003). Optimization and control of ozonation plant using raw water characterization method. *Ozone Science & Engineering*, 25(5), 383-392.
- [7]. Kaiser, H. P., Köster, O., Gresch, M., Perisset, P. M., Jäggi, P., Salhi, E., & Von Gunten, U. (2013). Process control for ozonation systems: a novel real-time approach. *Ozone: Science & Engineering*, 35(3), 168-185.
- [8]. Abouzlam, M., Ouvrard, R., Mehdi, D., Pontlevoy, F., Gombert, B., Leitner, N. K. V., & Boukari, S.





- (2015). A H_{∞} control for optimizing the advanced oxidation processes-case of a catalytic ozonation reactor. *Control Engineering Practice*, 44, 1-9.
- [9]. Dongsheng, W., Yongjie, L., Lei, Z., & Songhao, Z. (2017, July). A case study on the IMC for ozone dosing process of drinking water treatment. In *2017 36th IEEE Chinese Control Conference* (pp. 4430-4434).
- [10]. Niu, D., Chen, X., Yang, J., Jiang, F., & Zhou, X. P. (2017). MPC for Ozone Dosage in Water Treatment Process based on Disturbance Observer. In *ICINCO* (pp. 556-561).
- [11]. Wang, D., Li, S., Yang, J., You, Z., & Zhou, X. (2014). Adaptive MPC for ozone dosing process of drinking water treatment based on RBF modeling. *Transactions of the Institute of Measurement and Control*, 36(1), 58-67.
- [12]. Wang, D., Li, S., & Zhou, X. (2013). Control-oriented modeling and real-time control for the ozone dosing process of drinking water treatment. *Environmental Science & Technology*, 47(5), 2197-2203.
- [13]. Rodriguez-Jara, M., Flores-Mejia, H., Velasco-Perez, A., & Puebla, H. (2021). Robust control framework based on input-output models enhanced with uncertainty estimation. *Studies in Informatics and Control*, 30(1), 99-108.





Comparative analysis of biogas generation from municipal organic waste in various cities worldwide

A. Pérez-Román ^{a, b}, J.C. García-Martínez ^c, J.M. Rocha-Rios ^b, F. Altúzar-Villatoro ^d, M. Manzano-Zavala ^a

^a Universidad Autónoma Chapingo, Departamento de Ingeniería Agroindustrial. Carretera federal México-Texcoco km. 38.5. C. P. 56230. Estado de México, México.

^b Universidad Anáhuac México, Facultad de Ingeniería, Av. Universidad Anáhuac 46, 52786 Estado de México, México.

^c 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, Ciudad de México, México.

^d Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ciencias de la Atmosfera y Cambio Climático. Av. Universidad 3000, Delegación Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México, México.

Corresponding author: A. Pérez-Román (e-mail: aperezr@chapingo.mx).

ABSTRACT In this work, a simulation model was adopted to produce biogas using Aspen Plus® V10 from the Organic Fraction of Municipal Solid Waste (OFMSW) generated in different countries around the world. The average composition of the OFMSW, in terms of cellulose and hemicellulose molecules, lignin, proteins, fats, etc., was determined for process simulation and analysis. The thermodynamic properties of the pure components and mixtures were estimated using the database and methods included in Aspen Plus® V10, and the Non-Random Two Liquid (NRTL) model was used as the thermodynamic method. The study showed the use of OFMSW, generated in different cities around the world, to obtain biogas under various operating concentrations in the biodigester, in addition to the possibility of recovering other bioproducts from the valuable percentage of biodegradable volatile solids that remains in the digestate. The main results show that the average biogas yield is 0.16 kg biogas/kg OFMSW (0.74 kg biogas/kg BVS) while the methane yield was 398 LN/kgVS.

Keywords: biogas, process simulation, organic fraction of municipal solid waste

1. INTRODUCTION

Currently, traditional fossil fuel-based power generation is considered unsustainable in the long term for many

countries, due to environmental problems caused by greenhouse gas emissions and impending shortages of global natural resources. Due to the above, different energy sources such as hydroelectric, geothermal, wind, solar and renewable, among others, have emerged as proposed solutions to the problems. In particular, renewable energies are continually replenished by nature, such as the sun directly (thermal, photochemical and photoelectric) or indirectly (such as wind, hydroelectric energy and photosynthetic energy stored in biomass) [1].

Biomass encompasses all organic matter derived from biological organisms such as plants (made up of carbohydrates) and animals (made up mainly of fats and proteins) has been the object of study in various research to obtain biofuels. As important sources of biomass to mention a few are: agricultural, forestry, industrial, commercial waste and the organic fraction of Municipal Solid Waste (MSW) [2].

The OFMSW is considered as a mixture of food waste from kitchens, residences, restaurants, industrial canteens, markets, as well as waste from parks and gardens [3]. Factors such as the number of inhabitants, eating habits, social condition, economic activities, collection systems and geographic region, among others, influence the production and composition of OFMSW [4]. Several studies have shown that it is possible to obtain biofuels or bioproducts from OFMSW through different processes [5]. OFMSW constitutes approximately 60% of MSW in low-income





countries. Therefore, OFMSW has a high potential as a raw material to produce biofuels in these countries, and several investigations are in the process of improving the yields obtained [6]. OFMSW is susceptible to use and recovery, through processes that allow obtaining by-products that can be reincorporated into production cycles, such as biofertilizers, biodiesel, bioethanol and biogas [7].

Anaerobic Digestion (AD) is considered the most technologically feasible method for the treatment of OFMSW due to its numerous advantages, as it not only serves to efficiently manage and treat a huge amount of OFMSW, but also acts as a convenient source. unconventional energy [8]. Currently, there are several studies related to the characterization of OFMSW in different regions of the world; however, none of these studies have analyzed the effect of its composition on biogas performance. Thus, this work studies the influence that the composition of OFMSW has on obtaining biogas through a computational model, taking as a calculation basis 1000 tons of OFMSW per day generated in different countries around the world.

II. METHODOLOGY

2.1 OFMSW Characterization

Through a bibliographic review, the average composition of the OFMSW generated in different countries of the world was determined, in terms of cellulose and hemicellulose molecules, lignin, proteins, fats, etc., the above serves as a starting point for the design and simulation of the process. Adequate characterization of the raw material is essential for the design of chemical processes. Campuzano and González-Martínez [4] reported the average chemical and bromatological compositions of OFMSW from different cities around the world [4]. The main results are summarized in Tables 1 and 2.

Table 1 shows the percentage of total solids in the OFMSW in each country that can be used for biogas production.

Table 1. Chemical composition (Campuzano y González-Martínez, 2016).

Country	Humidity (%)	TS (%)	VS (%)	VS/TS (%)
India	85.0	15.0	13.3	88.7
China	81.6	18.4	11.3	61.4
United Kingdom	72.3	27.7	24.4	88.1
Mexico	70.3	29.7	22.3	75.1
Italy	69.5	30.5	28.1	92.1
USA	49.8	50.2	36.1	71.9

TS: Total solids, VS: Volatile solids

Table 2, in turn, indicates that the main components of VS are carbohydrates, followed by fatty components and proteins.

Table 2. Bromatological composition (Campuzano y González-Martínez, 2016).

Country	Grease/oil (%)	Protein (%)	Total carbohydrates (%)	Crude fiber (%)		
				Lignin (%)	Cellulose (%)	Hemicellulose (%)
India	9.6	7.7	73.1	9.6	17.5	10.7
China	15.6	23.1	59.4	1.9	10.8	0.8
United Kingdom	14.8	21.3	56.8	7.1	16.0	6.0
Mexico	17.5	15.2	53.8	13.5	21.1	5.1
Italy	20.7	17.4	56.5	5.4	12.0	5.5
USA	16.4	11.7	59.7	12.2	49.5	10.2

All values are in percentage of volatile solids (% VS)

For simulation purposes, carbohydrates such as cellulose, hemicellulose, starch and dextrose (free sugars) were introduced; fatty components such as triolein, tripalmitate, palmito-olein and palmito-linolein; and soluble and insoluble proteins (keratin).

Some compounds, such as starch or palmito-olein, are not present in the Aspen Plus® V10 databases, so they are represented by equivalent compounds. Table 3 summarizes the average composition of the OFMSW of each country used for the Aspen Plus® V10 simulation, considering its chemical and bromatological characteristics.

2.2 Implementation of the model in the simulation

The process simulation was built to process 1000 ton/day of OFMSW, taking the average composition of each of the countries presented in Table 3, at a temperature of 296.15 K and pressure of 1 atm. The flow diagram of the Anaerobic Digestion process was implemented in Aspen Plus® V.10 (Figure 1), considering rigorous kinetics for the anaerobic reactor [9].

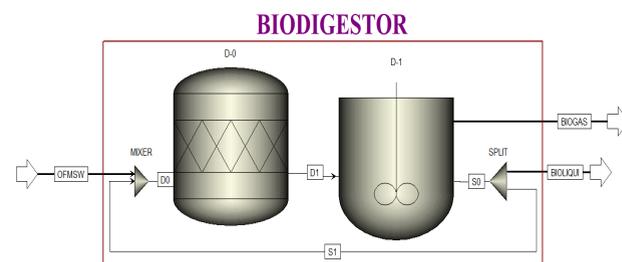


Figure 1. Modeling of the biodigester using Aspen Plus®.





Table 3. Composition of the OFMSW used in the Aspen Plus® simulation.

Component	Aspen Plus® representation	Condensed formula	Mass fraction					
			India	China	United Kingdom	Mexico	Italy	USA
Carbohydrates	Cellulose	C ₆ H ₁₀ O ₅	0.0233	0.0122	0.0391	0.0471	0.0337	0.1787
	Hemicellulose	C ₅ H ₈ O ₄	0.0142	0.0009	0.0147	0.0114	0.0155	0.0368
	Dextrose	C ₆ H ₁₂ O ₆	0.0255	0.0232	0.0343	0.0234	0.0618	0.0000
	Starch	C ₆ H ₁₂ O ₆	0.0342	0.0307	0.0504	0.0381	0.0478	0.0000
Proteins	Protein	C ₄₁₃ H ₂₅ O ₇ N ₃ S	0.0064	0.0163	0.0325	0.0212	0.0306	0.0264
	Keratin	C _{4.39} H ₈ O _{2.1} N	0.0038	0.0098	0.0195	0.0127	0.0183	0.0158
Lipids	Triolein	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	0.0032	0.0044	0.0090	0.0098	0.0145	0.0148
	Tripalmitate	C ₅₁ H ₉₈ O ₆	0.0032	0.0044	0.0090	0.0098	0.0145	0.0148
	SN-1-Palmito-2-Olein	C ₃₇ H ₇₀ O ₅ -1	0.0032	0.0044	0.0090	0.0098	0.0145	0.0148
	SN-1-Palmito-2-Linolein	C ₃₇ H ₆₈ O ₅ -1	0.0032	0.0044	0.0090	0.0098	0.0145	0.0148
Lignin	Lignin	Inert (Pseudo)	0.0128	0.0022	0.0174	0.0301	0.0152	0.0440
Ashes	Ashes	Inert (Pseudo)	0.0170	0.0710	0.0330	0.0740	0.0240	0.1410
Humidity	Water	H ₂ O	0.8500	0.8160	0.7230	0.7030	0.6950	0.4980
Total:			1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000

Thermodynamic properties of the pure components and mixtures were estimated using the included database and methods, and the NRTL (Non-Random Two Liquid) model was used as the thermodynamic method. The NRTL method is suitable for highly non-ideal chemical systems and can be used for vapor-liquid (VL) and liquid-liquid (LL) equilibrium applications [10].

For the simulation of the anaerobic digester, the Process Simulation Model (MSP) of Rajendran et al. was used [9]. The MSP is based on previous models such as the Anaerobic Digestion Model 1 (ADM1) and comprehensive models [11-13]. The MSP was validated by various laboratory and industry data and was obtained from the Swedish database available at <http://hdl.handle.net/2320/12358>.

The OFMSW was fed to the anaerobic biodigester at 328.15 K and 1 atm, where a gaseous stream is obtained, which is biogas with a high content of methane and CO₂, and a liquid stream (digestate) that contains most of the organic matter, little biodegradable. For the AD simulation, two reactors were used at the same pressure and temperature conditions, 1 atm and 328.15 K, respectively.

The first reactor is a stoichiometric, D-0 (RStoic) that hydrolyzes carbohydrates, proteins and lipids into sugars, amino acids and short-chain alcohols and carboxylic acids. The reactions and their reaction progress of this reactor were taken from Rajendran et al. [9]. Subsequently, in a second reactor, D-1 (RCSTR), amino acid degradation, acidogenic,

acetogenic and methanogenic reactions were considered with a volume of 250 m³ and a residence time of 15 days. The reactions and power law parameters of each block were taken from Rajendran et al. [9].

To determine the kinetics of reactions in D-1, 10 Fortran calculators are used that determine the rates of reactions in the acidogenic, acetogenic and methanogenic phases, with a total of 47 reactions in this model, including inhibitions, kinetic rates, production of ammonia, reactor volume, loading rate and retention time [9].

3. SIMULATION RESULTS AND ANALYSIS

Six countries were chosen with different percentages of TS and VS in their OFMSW (reference [4] and Table 3.1), taking as a criterion to range from the country with an OFMSW with the lowest amount of humidity, to the country with the highest amount. OFMSW of VS are predominantly made up of carbohydrates, lipids and proteins that can be transformed into bioproducts. Starting from a feed to the biodigester of 1000 ton/day of OFMSW, we have the corresponding quantities in ton/day of TS and in ton/day of VS, the difference corresponds to the Fixed Solids (FS), there is also a certain percentage of the VS which corresponds to lignin, which is not biodegradable so it was added to the inert content (FS + lignin), this means that there are only certain ton/day of Biodegradable Volatile Solids (BVS) that can be used at the production of bioproducts such as biogas. In general, the anaerobic biodigester converts BVS into biogas with high methane content.





The process was simulated using two reactor models (RStoic and RCSTR, Figure 1) based on a previous simulation presented by Rajendran et al. [9]. The first reactor (RStoic) hydrolyzes the carbohydrates, proteins and lipids contained in the OFMSW to their constituent monomers, while the second reactor (RCSTR) carries out the reactions of acidogenesis, acetogenesis and methanogenesis. The residence time in the RCSTR was established at 15 days and the operating conditions in both reactors are 328.15 K and 1 atm.

To carry out future simulations at different operating conditions, a separator (SPLIT) was placed that connects to the mixer (MIXER), this to carry out simulations with different percentages of recirculation of OFMSW to the biodigester (Figure 1). As the first simulation case, which is the one in this work, no quantity to be recirculated was handled, so the flow of current S1 is zero, that is, the flow of current OFMSW is equal to that of current D0 and the S0 current is equal to the BIOLIQUID current. The results of the total output flows of the anaerobic biodigester are presented in Table 4, while Table 5 shows the mass flows and molar fractions of the main components in the output streams of the biodigester.

Table 4. Total mass flows of the biodigester output streams.

Country	BIOGAS	BIOLIQUI
	ton/day	ton/ day
India	70.16	918.32
China	84.48	913.66
United Kingdom	177.90	818.50
Mexico	149.61	846.96
Italy	226.34	768.46
USA	224.82	770.66

Table 5. Mass flows and mole fractions of main components in BIOGAS stream.

Country	METHANE		CO ₂		WATER	
	ton/día	x	ton/day	x	ton/day	x
India	25,255	0.55	36,059	0.29	7,959	0.00
China	36,722	0.61	36,281	0.22	10,437	0.16
United Kingdom	72,963	0.59	79,157	0.23	21,332	0.15
Mexico	65,581	0.62	62,653	0.21	18,783	0.16
Italy	101,059	0.62	92,450	0.21	28,064	0.15
USA	85,337	0.56	103,151	0.25	28,611	0.17

As deduced from Tables 4 and 5, the biogas yield in the simulation can be expressed as kgBiogas/kg OFMSW or kgBiogas/kgBVS contained in the OFMSW. The biodegradable volatile solids that enter the biodigester in the OFMSW stream are determined by subtracting the amounts of

water and inerts. The tons of methane shown in Table 5 can be expressed in terms of Normal Liters per kilogram of volatile solids (LN/kgVS). Table 6 presents the biogas and methane yields determined from the simulation results.

Table 6. Biogas and methane yields.

Country	BIOGAS		METHANE
	kgBiogas/kgOFMSW	kgBiogas/kgBVS	LN/kgVS
India	0.07	0.58	266
China	0.08	0.76	455
United Kingdom	0.18	0.79	419
Mexico	0.15	0.77	412
Italy	0.23	0.85	503
USA	0.22	0.71	331
Average	0.16	0.74	398

Campuzano and González-Martínez (2016) report an average methane yield of 415±137.7 LN/kgVS obtained from anaerobic digestion experiments using OFMSW from 43 cities in 22 different countries [4]. The average value obtained in this work is 398 LN/kgVS. The molar fractions of methane and CO₂ in biogas are within the ranges of 0.55-0.62 and 0.21-0.29 respectively. This means that the biogas obtained contains by volume 55-62% methane and 21-29% CO₂. Therefore, the AD simulation can reproduce, in addition to the expected methane yield, the expected composition of biogas that traditionally contains 50-80% methane and 20-50% CO₂ [14-15]. The biogas produced in this process can be used to generate heat and electricity. Italy is the country that has the highest yield of biogas and methane, while India is the one that shows the lowest yield. The above can be related not only to the amount of water present in the OFMSW but also to the volatile solids and in particular to the percentages of fats and oils as seen in Table 2. The digestate liquid stream called BIOLIQUI (Figure 1) contains mainly water and inert (including lignin), followed by C₅H₇NO₂ (biomass) and bioethanol, which can be recovered in later stages as other bioproducts.

VII. CONCLUSION

The conceptual design and simulation of a biogas production process have been presented as decision support for OFMSW management. The results show that its reuse is feasible to produce biogas, in countries under different scenarios such as the number of inhabitants, eating habits, social condition, economic activities, collection systems and geographical region that influence the production and composition of the OFMSW. We are currently working on the economic evaluation as well as expanding this conceptual design proposal to produce other value-added products, such as the





production of bioethanol, biodiesel and biofertilizers using the liquid effluent from anaerobic digestion.

ACKNOWLEDGMENTS

A. Pérez-Román thanks the Universidad Autónoma Chapingo, which financed the project, and the Universidad Anahuac México for the loan of its equipment and digital tools.

REFERENCES

- [1]. Ellabban, O., Abu-Rub, H., Blaabjerg, F., 2014. *Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 39, 748-764.
- [2]. Ramachandra, T., Kamakshi, G. Y Shruthi, B., 2004. *Bioresource status in Karnataka*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 8, 1-47.
- [3]. Barampouti, E. M., Mai, S., Malamis, D., Moustakas, K., Loizidou, M., 2019. *Liquid biofuels from the organic fraction of municipal solid waste: A review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 110, 298-314.
- [4]. Campuzano, R., González-Martínez, S., 2016. *Characteristics of the organic fraction of municipal solid waste and methane production: A review*. Elsevier, *Waste Management* 54, 3-12.
- [5]. Matsakas L., Gao Q., Jansson S., Rova U., Christakopoulos P., 2017. Green conversion of municipal solid wastes into fuels and chemicals. *Electronic Journal of Biotechnology*. ScienceDirect 26, 69-83.
- [6]. Nair R. B., Lennartsson P. R., Taherzadeh M. J., 2017. Bioethanol production from agricultural and municipal wastes. Swedish Centre for Resource Recovery, University of Borås, Sweden.
- [7]. SEDEMA, 2019. Inventario de residuos sólidos de la Ciudad de México. Secretaría del Medio Ambiente.
- [8]. Chatterjee, B., Mazumder, D., 2016. Anaerobic digestion for the stabilization of the organic fraction of municipal solid waste: A review. *Environmental Reviews* <https://doi.org/10.1139/er-2015-0077>.
- [9]. Rajendran, K., Kankanala, H. R., Martinsson, R., Lundin, M., Taherzadeh, M. J. (2014). A novel process simulation model (PSM) for anaerobic digestion using Aspen Plus. Elsevier. *Bioresource Technology* 168, 7-13.
- [10]. Aspen Plus®, 2000. Aspen Plus® Aspen Plus® User Guide.
- [11]. Angelidaki, I., Ellegaard, L., Ahring, B.K., 1999. A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas. *Biotechnology and Bioengineering* 63 (3), 363-372.
- [12]. Batstone D. J., Keller J., Angelidaki I., Kalyuzhnyi S. V., Pavlostathis S. G., Rozzi A., Sanders W.T.M., Siegrist H., Vavilin V.A., 2002. The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). *Water Science and Technology*, Vol. 45 No. 10, 65-73 ©, IWA.
- [13]. Péris-Serrano R., 2011. Biogas process simulation using Aspen Plus. Maester Thesis. Departmente of Chemical Engineering, Biotechnology and Environmental Technology. Syddansk Universitet.
- [14]. Yuan, H., Li, R., Zhang, Y., Li, X., Liu, C., Meng, Y., Lin, M., Yang, Z., 2015. Anaerobic digestion of ammonia-pretreated corn stover. *Biosystems Engineering* 129, 142-148. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2014.09.010>
- [15]. Kapoor, R., Ghosh, P., Kumar, M., Vijay, V.K., 2019. Evaluation of biogas upgrading technologies and future perspectives: a review. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04767-1>





Obtención de bioplásticos a partir de residuo de suero de leche

M.M. González Brambila¹, A.G. Hernández León¹, P. X. Sotelo Navarro¹, H. Velasco Bedrán², J.A. Colín Luna¹

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Energía, CDMX, 02120, México

²Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Departamento de Biotecnología, CDMX, 11340, México

Autor de Correspondencia: Margarita M. González Brambila: margarita.gonzlezbrambila@gmail.com

RESUMEN El uso de plásticos a nivel mundial contribuye de manera muy importante a la contaminación de los océanos por acumulación de ellos, así como a la generación de gases de efecto invernadero. Por estos motivos se buscan materiales biodegradables que puedan sustituir a los plásticos convencionales. Estos nuevos materiales conocidos como bioplásticos pueden ser biodegradables o no. Entre los biodegradables se encuentran los polihidroxialcanoatos, que son polímeros homogéneos o heterogéneos de hidroxialcanoatos. Entre los polihidroxialcanoatos se encuentra el polihidroxibutirato que se obtiene por medio de procesos biológicos, utilizando materias primas orgánicas en lugar de derivados del petróleo, y que son biodegradables en tiempos mucho menores a los plásticos convencionales. El polihidroxibutirato tiene propiedades similares a las del polipropileno, por lo que puede sustituirlo en muchos usos. En este trabajo se presentan los resultados a nivel laboratorio obtenidos de la obtención de polihidroxibutirato a partir del residuo de producción de quesos conocido en México como suero de leche, utilizando *Bacillus megaterium*.

PALABRAS CLAVE: Bioplásticos, residuos, suero de leche, sustentabilidad

1. INTRODUCCIÓN

Los plásticos convencionales se producen por la industria petroquímica a partir de hidrocarburos derivados del petróleo. Son materiales muy versátiles de uso común por su costo accesible, durabilidad y características en general. Sin embargo, el uso indiscriminado de plásticos genera un impacto ambiental negativo en el planeta, provocando la

contaminación de suelos y agua, afectando la vida silvestre de forma nociva, y su distribución en la cadena alimenticia ha alcanzado a los seres humanos, provocando enfermedades.

La mayoría de los plásticos que se utilizan en la actualidad tardan demasiado tiempo en degradarse de forma natural, es decir a las condiciones medio ambientales normales. Por ejemplo, las bolsas de plástico de un solo uso como las que se usan para transportar la mercancía a menudeo tardan 150 años en promedio en descomponerse, las mascarillas desechables ampliamente utilizadas durante la pandemia pueden tardar hasta 400 años, los guantes llamados biodegradables tardan 30 años, mientras que los guantes no biodegradables pueden requerir de 300 años [1].

De acuerdo con Programa para el Medio Ambiente de la ONU, en el mundo se generan 430 millones de toneladas de plástico en el mundo y se estima que en 2050 se producirán 1,480 toneladas. Dos terceras partes del plástico producido son productos de vida corta y pasan en poco tiempo a convertirse en desechos que se acumulan en los océanos y que invaden la cadena alimenticia. Se estima que cada año se tiran 280 millones de toneladas de productos plásticos de vida corta. El 46 % de dichos residuos plásticos se deposita en vertederos municipales, y el 22 % se gestiona de manera inadecuada. Dado que el plástico tarda muchos años en degradarse, éste se acumula contaminando los océanos, impidiendo la respiración de la fauna marina, contaminando suelos, envenenando aguas subterráneas y causando graves consecuencias en la salud humana.

Además, la producción de plásticos es uno de los procesos productivos que consume más energía, entre otros motivos





porque se produce a partir petróleo crudo y se utilizan combustibles fósiles en la fabricación para producir los polímeros. En 2019, los plásticos generaron 1,800 millones de toneladas de emisiones de gases de efecto invernadero, lo cual representó el 3.4 % del total mundial.

México, que ocupa el 8° lugar en producción de plásticos, genera 3.8 toneladas anuales, aunque en 2022 se consumieron 5.9 millones de toneladas, por la importación de los mismos. La mayor parte de los plásticos que se producen y consumen en México son para fabricar envases y embalajes, y la industria de autopartes ocupa la tercera posición en consumo de plásticos. Por otra parte, la perspectiva planteada por la Asociación Nacional de la Industria del Plástico es que esta industria continúe creciendo, aunque haciendo énfasis en el reciclaje [2].

Los polihidroxialcanoatos (PHAs) son poliésteres de ácidos grasos hidroxilados que se almacenan intracelularmente por diferentes microorganismos procariotas, eucariotas y plantas modificadas genéticamente. Se han encontrado más de 300 diferentes especies que pueden sintetizar PHA [3]. El almacenamiento lo realizan como una fuente de carbono para cuando haya escasez.

Los PHAs son biopolímeros formados por monómeros de hidroácidos. Los PHAs de cadena lateral corta (scl-PHA) contienen de uno a dos átomos de carbono en la cadena lateral como el Poli (3-hidroxiisobutirato); a los PHA que contienen entre tres y trece átomos de carbono de cadena lateral se les conoce como PHA de cadena lateral media (mcl-PHA); y a los PHA que contienen más de catorce átomos de carbono en la cadena lateral se les conoce como PHA de cadena larga (lcl-PHA). De acuerdo con su composición química los PHAs presentan diferentes propiedades físicas y mecánicas, como flexibilidad, cristalinidad y degradabilidad, por lo que pueden utilizarse en una variedad de aplicaciones que comprenden desde la producción de envases biodegradables hasta los implantes médicos. En la Tabla 1 se presentan algunas de las propiedades físicas del PHB.

El polihidroxibutirato (PHB) es un tipo específico de PHAs formado por monómeros de 3-hidroxibutirato, es un homopolímero, es decir, está formado por monómeros iguales, lo que le infiere propiedades más uniformes y específicas. Sus propiedades son similares a las del polipropileno, presenta buena resistencia a la tracción y

flexibilidad moderada, aunque es más quebradizo que otros tipos de PHAs y tiende a cristalizar rápidamente. Se utiliza principalmente en aplicaciones en las que se requiere una rápida biodegradabilidad y una alta compatibilidad biológica [4].

Entre los usos más importantes del PHB se encuentran la fabricación de:

1. Envases biodegradables. Por su facilidad de biodegradación se pueden usar para producir bolsas y envases, principalmente de un solo uso.
2. Dispositivos médicos. Dado que el PHB es biocompatible, es seguro para aplicaciones médicas como suturas, clips quirúrgicos, parches para heridas, y dispositivos de liberación de fármacos.
3. Implantes temporales. Su biocompatibilidad y capacidad para degradarse en el cuerpo permiten que se utilice en implantes temporales que es necesario disolver una vez que han cumplido su función.
4. Productos de higiene personal, como toallas y pañales biodegradables, por su fácil biodegradación.
5. Suplementos agrícolas. Sirve para la fabricación de películas para acolchado que protegen los cultivos y luego se biodegradan, evitando la acumulación de plásticos.
6. Embalajes, como contenedores y botellas haciéndolos amigables con el medio ambiente.
7. Nanomateriales, en la producción de nanopartículas y nanofibras para aplicaciones médicas y de ingeniería de tejidos

La biodegradabilidad del PHB depende de las condiciones ambientales en las que se lleva a cabo como temperatura, humedad y presencia de microorganismos; aunque también depende del grosor del material y de su forma de uso. La biodegradación se lleva a cabo en condiciones aerobias y en presencia de los nutrientes necesarios para el crecimiento de los microorganismos. Los productos de la biodegradación aerobia son bióxido de carbono y agua. Por otra parte, en condiciones anaerobias se produce metano.

La enzima que lleva a cabo la biodegradación es la PHA polimerasa, la cual es una enzima extracelular. Esta enzima se encuentra en microorganismos aerobios y anaerobios que viven normalmente en el medio ambiente.





En compostaje industrial, el PHB, puede degradarse en aproximadamente seis meses, en el suelo puede degradarse en uno o dos años, en función de la actividad de los microorganismos en el suelo. Sin embargo, en medios acuosos tarda más tiempo, variando entre uno y varios años. [4], [5].

TABLA 1. Propiedades físicas del PHB [3]

Propiedad	Valor	
	PHB	Polipropileno
Densidad (g/cm ³)	1.25	0.98 – 0.91
Temperatura de fusión (°C)	175	160 - 165
Cristalinidad	60 – 80 % (semicristalino)	30 – 60 % (semicristalino)
Módulo de elasticidad (GPa)	≈ 3.5	1.5 a 2
Resistencia a la tracción (MPa)	40 MPa (aprox.)	25 - 40
Elongación al rompimiento	< 10 % (frágil)	200 – 600 %
Temperatura descomposición (°C)	280 (aprox.)	300 - 350
Resistencia al impacto (kJ/m ²)	2 - 4	2 – 8

Tal vez puede parecer demasiado tiempo de degradación, sin embargo, si se compara con el tiempo de degradación del polipropileno, utilizado principalmente en la fabricación de envases y bolsas de un solo uso es muy poco tiempo. El polipropileno no es biodegradable, es decir los microorganismos del suelo no pueden degradarlo; su degradación depende de la exposición a la luz solar (foto degradación), del oxígeno presente en el suelo o cuerpo de agua, y de las condiciones ambientales. En un entorno natural como lo son los vertederos de basura requiere entre 200 y 500 años para descomponerse completamente. Por tanto, sustituir el polipropileno por PHB en productos de un solo uso es altamente conveniente desde el punto de vista ambiental.

La cepa *Bacillus megaterium* es uno de los microorganismos capaces de producir PHB, es una bacteria Gram positiva, inmóvil, formadora de esporas, aeróbica estricta que es capaz de hidrolizar la caseína. Se encuentran en muchos sitios en la naturaleza, comúnmente en sitios apícolas debido al contenido de miel en ellos, también se encuentra en la cascarilla de arroz, en agua de mar y en sedimentos marinos. Esta cepa es capaz de sintetizar PHB a partir de glucosa, fructosa, glicerol, galactosa, xilosa, maltosa, lactosa y sacarosa. Este microorganismo presenta mejor crecimiento a niveles de pH entre 5.5 y 8, con un nivel óptimo de 6.0 [6].

El rendimiento de PHB que puede alcanzarse depende tanto del microorganismo utilizado como del sustrato, o fuente de carbono, que se utilice. Entre los rendimientos reportados con *B. megaterium* se encuentran 5.61 g/L en fermentación por lotes durante 64 horas, y 58 g/L a partir de cáscara de naranja [7].

La ruta metabólica por medio de la cual *B. megaterium* produce PHB está directamente relacionada con el ciclo de Krebs, ya que se forma a partir de la unión de dos moléculas de acetil Coenzima A (Acetil CoA), y la liberación de una coenzima A. De esta forma un grupo Acetil Co-A queda unido a un anhídrido acético; esta biorreacción es catalizada por la enzima conocida como acetil Co-A acetiltransferasa.

Posteriormente, el oxígeno más alejado de la molécula de Acetil Co-A unida al anhídrido acético gana un átomo de hidrógeno proveniente de una molécula de NADPH⁺, convirtiéndose en 3-hidroxybutanol-CoA; esta reacción la cataliza la enzima acetoacetil-CoA reductasa.

El 3-hidroxybutanol es el monómero del PHB. El último paso de esta ruta metabólica consiste en la liberación de la coenzima A y la unión del 3-hidroxybutanol con un polímero previamente formado de [3-hidroxybutanoato]_n; la enzima que cataliza esta reacción es la PHB-sintetasa. De esta manera se van formando y uniendo los monómeros para formar el polímero de PHB [8]. En la figura 1 se muestra el diagrama de la ruta metabólica de producción de PHB.

Encontrar alternativas sustentables que permitan sustituir los plásticos convencionales es una tarea importante que requiere del esfuerzo de las Universidades y Centros de Investigación para buscar soluciones viables técnica y económicamente.





Uno de los principales problemas para producir PHB a nivel industrial es el alto costo de la materia prima que normalmente representa el 50 % del costo total. Por ello se busca utilizar materias primas más económicas como residuos alimenticios [9].

En este trabajo se estudia la posibilidad de producir bioplásticos biodegradables utilizando procesos biológicos y el suero de leche como materia prima. El suero de leche o lactosuero es un residuo de la industria de la fabricación de queso y mantequilla, que en su mayor parte se desecha, o en ocasiones se utiliza para alimentación de ganado. Cuando este suero de leche se desecha provoca contaminación de agua por su alto contenido de materia orgánica, principalmente lactosa.

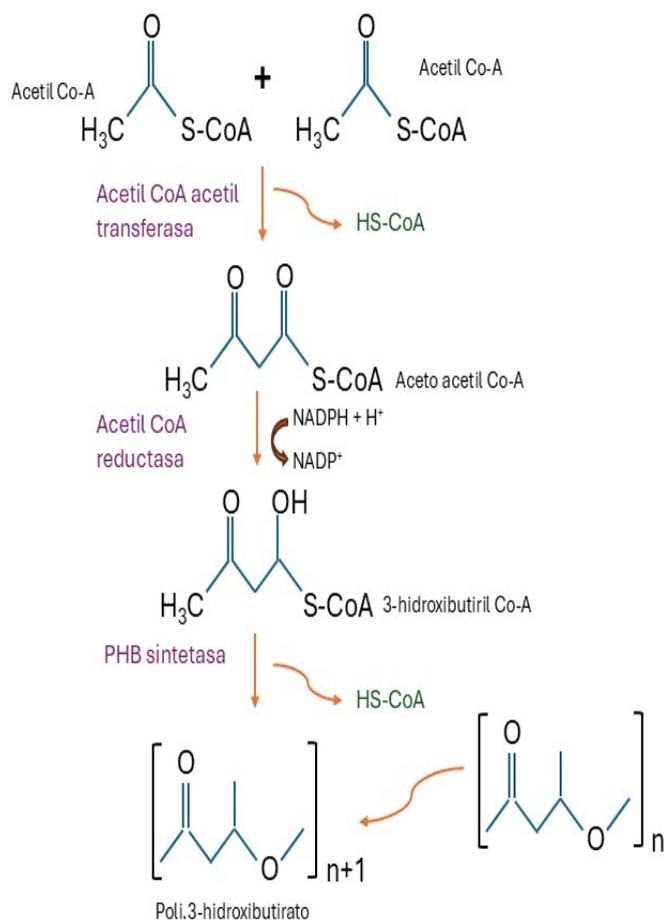


FIGURA 1. Ruta metabólica para la producción de PHB

En 2019 se produjeron en México 476,927 toneladas de queso y por cada kilogramo de queso producido se obtienen como subproducto entre 9 y 10 litros de suero. Es decir que se producen 4,300 millones de litros de suero al año.

El suero de leche contiene lactosa, un azúcar que puede convertirse en PHB. Cada litro de lactosuero producido en México contiene entre 46 y 52 g de lactosa.

2. METODOLOGÍA

En este caso se analizó la viabilidad de utilizar el suero de leche proveniente de la granja llamada La Estancia, ubicada en el municipio de San Juan del Río, Querétaro, México.

La obtención de PHA's se realizó en tres etapas, en la primera se llevó a cabo un pretratamiento al suero de leche; en la segunda, se realizó la biorreacción con *B. megaterium*; y en la tercera, se aislaron las células del medio de cultivo, se extrajo el PHB, y se limpió del bioplástico. Por último se cuantificó y analizó el producto obtenido.

2.1. Pretratamiento de la materia prima

Uno de los principales objetivos del pretratamiento es separar la mayor cantidad posible de proteínas, para eliminar la fuente de nitrógeno a los microorganismos.

Al recibir el suero de leche se almacenó por un día a una temperatura de 4 °C para evitar su descomposición. Posteriormente se esterilizó a 120 °C durante 20 minutos, con lo cual las proteínas se precipitaron. Se filtró la solución estéril para eliminar las proteínas (en la fase sólida) y se volvió a esterilizar la solución.

2.2. Fermentación

Se preparó un medio de cultivo de peptona de carne con una concentración de 0.08 g/L y se mezcló con 30 % del suero de leche pretratado en una proporción 70 % medio de cultivo y 30 % suero de leche. Esta mezcla se filtró con papel de tamaño de poro de 4 µm y se esterilizó por 20 minutos a 120 °C. Se dejó en reposo durante 24 horas.

La fermentación se llevó a cabo a tres niveles de pH 6, 7 y 8, ajustando el mismo con una solución de hidróxido de sodio al 1 %, y se controló durante toda la fermentación. Además, se realizó una fermentación sin control de pH. La reacción se desarrolló controlando la temperatura a 35 °C, con una



velocidad de agitación de 200 rpm, y un flujo de aire de 5 L min⁻¹, durante 48 horas.

2.3. Obtención del bioplástico

Posteriormente se separó la biomasa del medio de cultivo por medio de centrifugación a 3000 rpm por 20 minutos, en una centrífuga marca Clay Adams Becton Dickinson Dynac. Después se extrajo el PHB agregando 30 ml de solución de cloroformo al 30 % en volumen y 30 ml de solución acuosa de hipoclorito de sodio al 30 % en volumen.

La mezcla obtenida se colocó en un agitador orbital a 150 rpm y temperatura de 30 °C. Posteriormente se centrifugó a una velocidad de 3,000 rpm durante 20 minutos y se obtuvieron tres fases. La fase superior contenía el hipoclorito de sodio, la fase intermedia el material celular, y la fase inferior el PHB disuelto en el cloroformo.

La fase superior se eliminó con una pipeta y las otras dos fases se separaron por filtración a vacío. A la solución de cloroformo y PHB se le añadieron dos volúmenes de metanol y se evaporó el cloroformo, colocando la solución en una estufa durante 20 minutos a 60 °C. De esta manera se obtuvieron gránulos sólidos de PHB, los cuales se secaron y pesaron, ver figura 2.

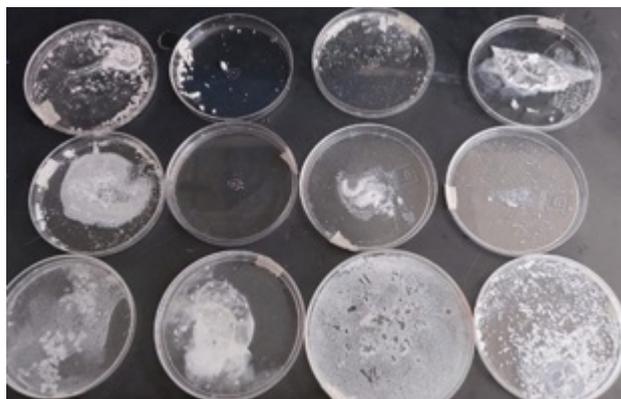


FIGURA 2. Bioplástico sólido obtenido en cada experimento. De izquierda a derecha: Bioplástico obtenido sin control de pH, Bioplástico obtenido controlando a pH = 6, Bioplástico obtenido controlando a pH = 7, Bioplástico obtenido controlando a pH = 8. De arriba abajo: réplicas 1, 2 y 3.

2.4. Análisis de PHB

El sólido obtenido se disolvió en ácido sulfúrico concentrado agregando 10 ml y llevando a ebullición durante 10 minutos. La solución se analizó por medio de un espectroscopio de luz ultravioleta-visible a una longitud de onda de 235 nm y se analizó por medio de un espectrofotómetro marca Jenway Spectrophotometer 7305. Al comparar con una curva de calibración previamente realizada en el mismo equipo se obtuvieron las concentraciones de PHB en cada experimento.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El bioplástico sólido obtenido se separó de la caja Petri donde se obtuvo y se separó del fondo utilizando una espátula, para proceder a pesarlo en una balanza analítica, ver Figura 3.



FIGURA 3. Bioplástico recuperado y separado del fondo de caja Petri para su pesado y posterior análisis por UV-Vis.

El sólido obtenido en 100 ml de medio de cultivo con suero pretratado, sujeto a biorreacción por 48 horas y recuperado se pesó y los resultados se muestran en la Tabla 2. Como se observa el peso del bioplástico producido por *B. megaterium* aumentó al incrementarse el pH, inclusive es posible que llevando a cabo los experimentos a un mayor nivel de pH la producción aumente. Cabe mencionar que el experimento 1 presentó un pH inicial de 3.

TABLA 2. Peso del bioplástico obtenido en cada experimento, promedio de las tres réplicas realizadas

Exp	pH	Peso (g)
1	Sin control	0.028
2	6	0.048
3	7	0.053
4	8	0.657



El bioplástico analizado por espectroscopía de UV-Vis se cuantificó obteniendo la gráfica mostrada en la Figura 3, en donde las concentraciones variaron entre 0.01 y 0.045 mg/ml.

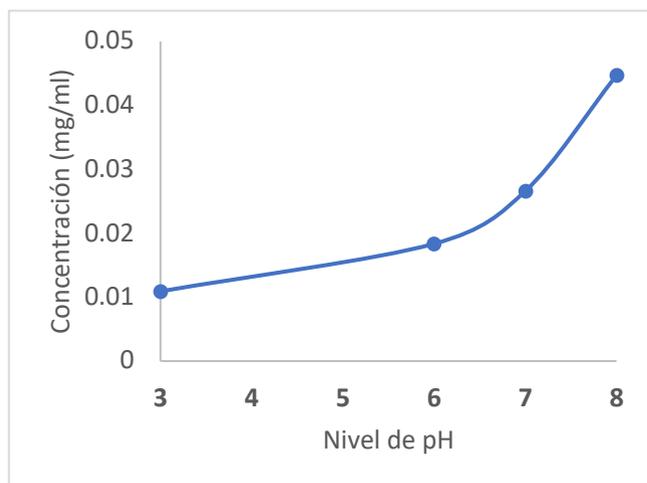


FIGURA 3. Concentración de PHB obtenida a los diferentes niveles de pH analizados.

4. CONCLUSIONES

Bacillus megaterium es una bacteria con buen potencial para producir PHB como bioplástico, que puede permitir disminuir los costos de materias primas al utilizar un desecho de la industria del queso y la mantequilla. Si se utiliza como materia prima lactosuero se dejarían de contaminar cuerpos de agua o plantas de tratamiento de agua con este residuo. Las condiciones para que *B. megaterium* produzca PHB a partir de residuo de suero de leche se basan principalmente en eliminar las proteínas presentes en el suero, y mantener un pH básico durante la biorreacción.

Es necesario realizar más investigaciones aumentando la proporción de residuo de suero de leche pretratado y disminuyendo la de peptona de carne. De esta manera se puede reducir el costo de la materia prima.

También es necesario llevar a cabo experimentos con más tiempo de biorreacción para alcanzar una producción máxima de PHB y hacerlo a niveles de pH más básicos.

REFERENCIAS

- [1] Mudenur, C., Mondal, K., Singh, U., Katiyar, V. (2019) Production of polyhydroxyalkanoates and its potential applications. In: Katiyar, V., Gupta, R., Ghosh, T, (eds). Advances in Sustainable polymers. Materials Horizon: From Nature to nanomaterials. Springer. Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-32-9804-0_7
- [2] Asociación Nacional de Industrias del Plástico, A. C. Informe, 2022. México. www.biblioteca.org.anipac.mx
- [3] Khanna, S., Srivastava, A. K. (2005) Recent advances in microbial polyhydroxyalkanoates. Process Biochemistry. 40:2, 607-609. DOI: 10.1016/J.PROCBIO.2004.01.053.
- [4] Winnacker, Malte. (2019) Polyhydroxyalkanoates: recent advances in their synthesis and applications. European Journal of Lipid Science and Technology. Wiley-VCH. DOI: 10.1002/ejlt.201900101.
- [5] Getino, L., Martín, J.L., Chamizo-Ampudia, A. (2024). A review of polyhydroxyalkanoates: Characterization, production, and application from waste. Microorganisms. 12, 2028. DOI: 10.3390/microorganisms12102028.
- [6] Naranjo, J. M., Posad, J. A., Higuera, J. C., Cardona, C. A. (2013). Valorization of glycerol through the production of biopolymers: the PHB case using *Bacillus megaterium*. Bioresource Technology. 133, 38-44. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.01.129.
- [7] Rivas-Castillo A.M., Valdez-Calderón, A., Angeles-Padilla, A. F., Figueroa-Ocampo, C. B., Carrillo-Ibarra, S., Quezada Cruz, M., Espinosa-Roz, A., Pérez-García, B. D., Rojas Avelizapa, N.G. (2024). PHB production by *Bacillus megaterium* strain MNSK1-9K-2 using low-cost media. Braz J. Microbiol. 55(1): 245-254. DOI: 10.1007/S42770-023-01232-7.
- [8] De Macedo, M. A., Oliveira-Filho, E. R., Taciro, M. K., Piccoli, R. A., Gomez, J.G. C., Silva, L. F. (2024). Poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) [P(3HP-co-4HB)] biotechnological production: challenges and opportunities.





Biomass Conv. Bioref. 14, 26631-26650. DOI: 10.1007/S13399-022-035999-2.

[9] Esposti, M. D., Morselli, D., Fava, F., Bertin, L., Cavani, F. Viaggi D., Fabbri, P. (2021). The role of biotechnology in the transition from plastics to bioplastics: an opportunity to reconnect global growth with sustainability. FEBS Open Bio. 11:967-983. DOI:10.1002/2211-5463.13119.





Efecto de la hidrólisis ácida en bioelectrolitos a base de almidón/ LiClO_4 sobre sus propiedades electroquímicas

G. Chávez Esquivel^{1*}, J. A. Tavizón Pozos¹, O. A. Luévano Rivas²

¹ Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Área de Química, CDMX, 02120, México.

² Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas, Omega no. 201 Col. Industrial Delta, León, Guanajuato, 37545, México

Autor de Correspondencia: Gerardo Chávez Esquivel (e-mail: gce@azc.uam.mx).

RESUMEN Almidón de maíz fue hidrolizado con HCl y se utilizó para sintetizar electrolitos biopoliméricos de almidón/perclorato de litio/glicerol (BAP); los electrolitos biopoliméricos BAP-H hidrolizado y BAP-C control (almidón no modificado) se caracterizaron mediante voltamperometría cíclica (VC), espectroscopía de impedancia electroquímica, difracción de rayos X, espectroscopía FTIR y análisis termogravimétrico. Los estudios de VC mostraron que BAP-C presentó una capacitancia de doble capa con un patrón cuasi-rectangular, mientras que BAP-H exhibió un comportamiento irreversible con una pseudocapacitancia superior (233F frente a 22F para BAP-C). La espectroscopía de impedancia electroquímica reveló una menor resistencia de transferencia de carga para BAP-H, indicando una mayor movilidad iónica. Los diagramas de Nyquist y Bode confirmaron la existencia de procesos de difusión y transferencia de carga diferenciados entre ambas muestras. La difracción de rayos X mostró un polimorfismo de tipo A, característico de los almidones de maíz, mientras que la espectroscopía FTIR evidenció cambios en la estructura molecular asociados con la hidrólisis ácida y la reticulación del almidón. El análisis termogravimétrico indicó que BAP-H posee una mayor estabilidad térmica, posiblemente debido a su alto contenido de amilopectina. Estos hallazgos destacan el impacto de la modificación química en las propiedades de los bioelectrolitos y su potencial aplicación en sistemas electroquímicos biodegradables.

PALABRAS CLAVE: electrolitos biopoliméricos, almidón, hidrólisis ácida, pseudocapacitancia específica

1. INTRODUCCIÓN

Los electrolitos biopoliméricos (EP) se utilizan como baterías recargables, supercapacitores, sensores electroquímicos, biosensores, dispositivos electrónicos flexibles, celdas solares, displays electrocrómicos, conductores iónicos entre otras. Adicionalmente, se han descubierto varias ventajas en los EP desde el desarrollo del electrolito polimérico sólido [1] que brindan un buen contacto entre el electrodo y el electrolito. Para obtener los EP con una conductividad y resistencia mecánica muy altas, se han tenido en cuenta factores esenciales para que un polímero actúe como un anfitrión exitoso en el sistema de EP. Recientemente, los materiales biodegradables han atraído una enorme atención en todo el mundo como resultado de la contaminación blanca, una de las crisis ambientales. Además, podría superar la principal deficiencia del polímero sintético, que es en su mayoría insoluble en los solventes [2]. Por ello, se han realizado grandes esfuerzos para desarrollar electrolitos basados en biopolímeros utilizando polímeros de origen natural. Diversos biopolímeros provenientes de recursos renovables son adecuados para actuar como polímeros anfitriones en EP, tales como almidón, celulosa, quitosano, carragenina, pectina, quitina, materiales lignocelulósicos, ácido hialurónico, agarosa, polilactidas, polihidroxialcanoatos





(poliésteres bacterianos) y plásticos derivados de la soja [3, 4].

En particular, el uso de EP a base de almidón modificadas químicamente puede cambiar las propiedades fisicoquímicas finales como gelatinización, retrogradación, viscosidad, solubilidad, baja sinéresis, movilidad iónica, entre otras [5]. La importancia de las modificaciones químicas en EP de este tipo involucra que los grupos funcionales en las biomacromoléculas que la componen afectan la microestructura y secuencia del gránulo de almidón [6].

La hidrólisis ácida es una técnica comúnmente utilizada para modificar las propiedades físicas y químicas de los polímeros naturales. La hidrólisis ácida es una técnica comúnmente utilizada para mejorar las propiedades electroquímicas de los electrolitos de biopolímeros basados en almidón y otras fuentes [7]. La hidrólisis ácida puede mejorar la conductividad iónica, reducir la viscosidad y mejorar la estabilidad térmica de los EP, convirtiéndolos en alternativas más sostenibles a los electrolitos convencionales en dispositivos electroquímicos.

Diversos estudios se han centrado en la modificación electroquímica en función de los procesos químicos en EP basados en almidón, como el estudio de [8], quienes evaluaron la hidrólisis ácida del almidón como tratamiento químico para mejorar las propiedades electroquímicas de los EP. Huang et al. [9] estudiaron el efecto de la hidrólisis ácida sobre las propiedades electrolíticas del almidón y el glicerol. Además, se ha investigado la hidrólisis ácida en la preparación de electrolitos biopoliméricos basados en otros materiales, como la celulosa y el quitosano [10].

Por lo tanto, el objetivo de este trabajo fue estudiar el comportamiento electroquímico y las propiedades estructurales de EP a base de almidón de maíz/LiClO₄/glicerol modificados mediante hidrólisis ácida.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

El almidón de maíz se adquirió de Gluten y Almidones Industriales (Ciudad de México, México), ácido clorhídrico (HCl, 37%, Merk-Millipore), glicerol (C₃H₈O₃, ≥99.5%, Sigma-Aldrich), perclorato de litio (LiClO₄ ≥95%, Sigma-Aldrich) y agua desionizada se utilizaron en todos los experimentos.

2.2. Síntesis de los electrolitos bio-poliméricos

Los EP a base de almidón de maíz (BAP) se sintetizaron suspendiendo 13 % en peso de almidón de maíz nativo en agua + 1 % v/v de ácido acético hasta que el proceso de gelificación (65 °C) continuó con agitación constante y agregando 1.0 g de LiClO₄ y 0.2 % de glicerol a temperatura ambiente, configurado como control, BAP-C. El BAP gelificado se hidrolizó con una solución de HCl al 10 % v/v y se centrifugó a 6000 rpm durante 30 min. El precipitado se agitó y se agregó 1.0 g de LiClO₄ a temperatura ambiente. CBE-C y CBE-H se dejaron enfriar a temperatura ambiente y se vertieron en diferentes placas Petri de plástico y se transfirieron a desecadores durante 2-3 días para formar biopelículas. Posteriormente, los EP fueron caracterizados [11].

2.3. Mediciones electroquímicas

Las muestras BAP-C y BAP-H se caracterizaron electroquímicamente mediante voltamperometría cíclica (VC) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). En ambos casos se aplicó un potencial electroquímico con una velocidad de barrido en direcciones catódicas. Las pruebas se llevaron a cabo en una celda típica (volumen = 50 mL) con tres electrodos (a) electrodo de referencia Ag/AgCl/Saturado KCl (E₀ = +0.197 V a 25 °C) XR200, (b) grafito como contraelectrodo (Alfa Aesar, 99,99%) y (c) Pt como electrodo de trabajo. La celda se conectó a un equipo potenciostato/galvanostato CorrTest modelo CS350 (Wuhan Corrtest Instrument Corp., Ltd, Wuhan, China.) Las mediciones de VC e EIS se obtuvieron escaneando a 50 mV/s para potenciales que van desde -1.0 a 2.0 V, comenzando en la dirección anódica, de acuerdo con la IUAPC, con potencial de circuito abierto (OCP). La superficie del electrodo de trabajo limpio y se renovó el EP después de cada medición para eliminar los productos formados.

2.4. Caracterización de los electrolitos bio-poliméricos

Las muestras BAP-C y BAP-H se caracterizaron por difracción de rayos X utilizando un difractor de rayos X (Siemens D-5000 Karlsruhe, Alemania) con radiación Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y un monocromador de grafito de haz secundario a 40 kV y 30 mA. El rango de difracción de barrido 2θ fue de 5 a 80° en 2θ con un tamaño de paso de 0,03° y un tiempo de medición de 1.0 s por punto. El porcentaje de cristalinidad relativa de CBE-C y CBE-H se determinó de acuerdo con la metodología de [12].



Los espectros FTIR de los EP se realizan en un espectrofotómetro Perkin Elmer (Spectrum 100, Perkin Elmer, Waltham, MA, EE. UU.) equipado con un accesorio de muestreo ATR universal de diamante de cristal. Antes de cada medición, el cristal ATR se limpia cuidadosamente con etanol. Durante la medición, la muestra estuvo en contacto con la placa superior del ATR de diamante universal. Para cada muestra, el espectro representa un promedio de cuatro escaneos a $4000\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ y 4 cm^{-1} de resolución. Todos los espectros FTIR se ajustaron a curvas Gaussiano-Lorentzianas utilizando el procedimiento descrito por [13]. En este caso, la forma de línea asumida fue Lorentziana con un ancho medio de 15 cm^{-1} y el factor de mejora de la resolución se estableció en 1.5. Finalmente, se investigó el comportamiento térmico de los EP utilizando un TGA-DTA en una atmósfera estática con una tasa de calentamiento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un equipo TA Instruments Q600.

3. RESULTADOS

3.1. Voltamperometría Cíclica (VC)

La curva de VC para el BAP-C (Figura 1a) mostró ausencia de picos de oxidación, presentando un patrón de tipo cuasi-rectangular, con un pico de reducción en 0.006V asociado con la reducción de Li^+ o posiblemente el almidón formó complejos LiClO_4 -glicerol, lo que podría inducir la presencia de sitios redox adicionales. La VC para el BAP-H (Figura 1b) mostró un comportamiento irreversible, con un pico de oxidación en 1.407V , donde las especies internas del EP pueden oxidarse como función del potencial. Este comportamiento está asociado con el producto de la reacción no es electroactivo en la escala de potencial aplicada y que la reacción es completamente irreversible. Esta respuesta es distintiva de una capacitancia de doble capa. La capacitancia de doble capa se obtuvo mediante la integración de la respuesta de potencial de corriente, usando la siguiente Ecuación (1):

$$C_E = \frac{\int_{E_{\min}}^{V_{\max}} J(V) dV}{\vartheta(V_{\max} - V_{\min})}, \quad (1)$$

donde ϑ es la velocidad de barrido, V_{\min} y V_{\max} son los voltajes mínimo y máximo, respectivamente. Los valores calculados de pseudocapacitancia específica de los bio-electrolitos BAP-C y BAP-H fueron 22F y 233F ,

respectivamente. Solo el BAP-C mostró forma rectangular en las curvas CV, una característica de los electrolitos de doble capa capacitivos. Para electrolitos poliméricos ácido poliestirenosulfónico y almidón, la pseudocapacitancia fue de aproximadamente 115 F/g , que se encuentra dentro del rango de los valores informados para electrolitos sólidos a base de almidón [14]. Los valores estimados indican una gran cantidad de protones móviles y Li^+ disponibles en los biopolímeros. La hidrólisis ácida del BAP-C condujo a un aumento en la pseudocapacitancia de doble capa. Estos resultados pueden estar asociados a la destrucción o lixiviación de los conglomerados de almidón (ghosts) principales conformaciones en el granulo de almidón [15]. Esta estructura desempeña un papel importante en las propiedades electroquímicas del bio-electrolito de almidón.

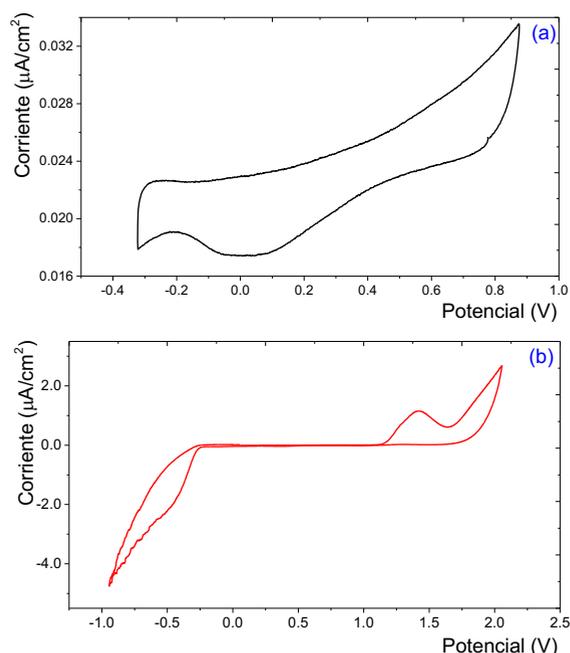


FIGURA 1. Curvas de voltamperometría cíclica para los bio-electrolitos (a) BAP-C y (b) BAP-H.

3.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Los diagramas de Nyquist muestran las mediciones de impedancia para los dos bio-electrolitos mostrados en la Figura 2. La gráfica de Nyquist consta de un pequeño semicírculo en la región de alta frecuencia y un pico inclinado en la región de baja frecuencia. Los valores de resistencia base (R_b) se determinaron a partir de la intersección de la curva del semicírculo con el eje real de la región de baja frecuencia. Se





ha informado que la curva del semicírculo en la gráfica de Nyquist está vinculada a la conducción iónica en la masa del electrolito [16], que se atribuye a la combinación paralela de la resistencia y la capacitancia de la masa de los bio-polímeros [17]. Por otro lado, el pico inclinado es causado por la polarización del electrodo, que es una característica distintiva del proceso de difusión [14].

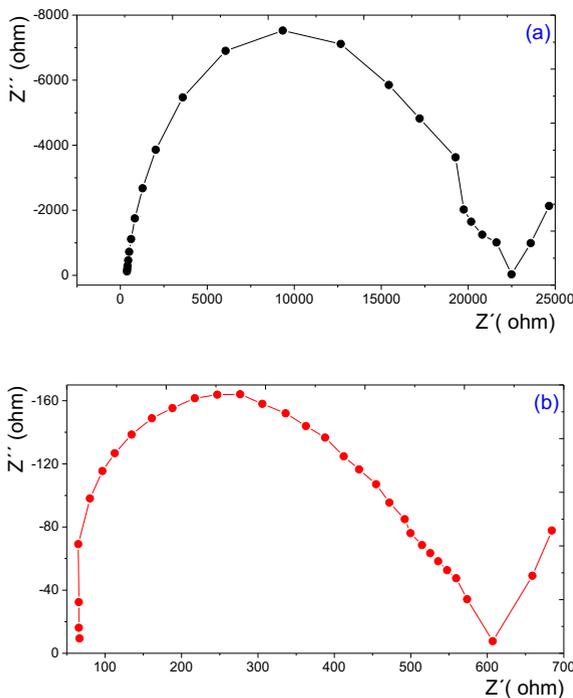


FIGURA 2. Diagramas de Nyquist para los bio-electrolitos (a) BAP-C y (b) BAP-H.

La Figura 2 muestra la respuesta de impedancia de los bio-electrolitos BAP-C y BAP-H. Ambos mostraron un semicírculo parcial a alta frecuencia, asociado con el comportamiento resistivo y capacitivo dentro de los EP. El semicírculo resulta de la combinación paralela de resistencia y capacitancia, y la región lineal se debe a la impedancia de Warburg. La hidrólisis previa del almidón en la muestra BAP-H mostró un semicírculo más pequeño asociado a una resistencia de transferencia de carga (transferencia de carga más rápida).

Además, la muestra BAP-H mostró un semicírculo en las regiones de alta frecuencia con una línea recta inclinada más hacia Z' asociada con una disminución en la resistencia de fuga debido a la redistribución de carga en la celda unitaria. Por lo

tanto, la interacción de la interfaz electrodo/electrolito aumenta, lo que resulta en una buena propiedad electroquímica para este tipo de sistema biodegradable. En ambos casos se observó que la inclinación del pico inclinado fue menor a 90° . Se ha señalado que este efecto probablemente esté relacionado con una distribución no homogénea de la sal de perclorato de litio en la matriz de la película o incluso con la rugosidad de la interfaz electrolito-electrodo [18]. Matemáticamente, el pico inclinado se puede expresar como un elemento de fase constante dado por la Ecuación (2):

$$Z(j\omega) = \frac{1}{(\tau\omega j)^\alpha} \quad (2)$$

donde τ es una constante de tiempo y α es un exponente (que toma valores entre 0.0 y 1.0) que refleja desviaciones del capacitor ideal. El caso $\alpha = 0.5$ corresponde a la denominada impedancia de Warburg vinculada a la difusión Fickiana [19]. De esta manera, los valores del exponente en el rango de 0.5 a 1.0 reflejaron efectos de capacitancia fraccional. El exponente α corresponde a la pendiente del pico inclinado en el diagrama de Nyquist. Los valores calculados para BAP-C y BAP-H fueron de $\alpha = 0.94 \pm 0.02$ y $\alpha = 0.89 \pm 0.02$, respectivamente. Esto refleja efectos de transporte no Fickianos, valores similares fueron encontrados usando electrolitos sólidos de almidón de maíz/glicerol/LiCl [20].

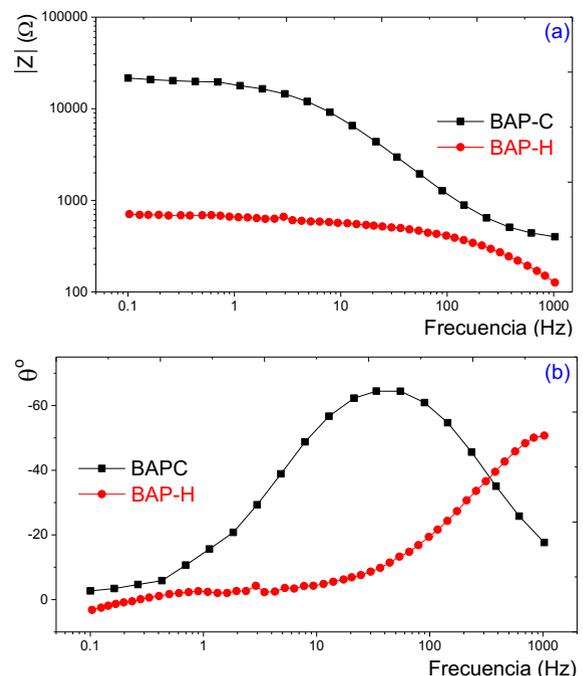


FIGURA 3. Diagramas de Bode para los bio-electrolitos BAP-C y BAP-H (a) Impedancia vs frecuencia y (b) Angulo de fase vs frecuencia.



Para apoyar nuestra interpretación y nuestros semicírculos propuestos para los diagramas de Nyquist, hemos estudiado los diagramas de Bode. Desde el punto de vista electroquímico, los diagramas de Bode son cruciales para comprender la transferencia de carga en materiales electrolíticos. La **Figura 3a** muestra los diagramas de Bode de (impedancia vs frecuencia). A bajas frecuencias, la muestra BAP-C mostró valores más altos de impedancia respecto a BAP-H, dominada por la resistencia total del sistema. Según [21], se deben distinguir tres regiones en los diagramas de Bode, que son las regiones capacitivas, de difusión y de transferencia de carga. La región capacitiva (región de meseta) se puede manifestar a una frecuencia muy baja, generalmente de 10^{-2} a 10^0 Hz. Por lo tanto, debido a las limitaciones de frecuencia.

La **Figura 3b** muestra el diagrama de Bode de fase (θ) como función de la frecuencia (Hz) expresa cómo la corriente se desfasa con respecto al voltaje. En la curva de BAP-C se puede distinguir un pico, mientras que para el BAP-H no se observaron picos característicos en los diagramas de impedancia. El primer pico está relacionado con la transferencia de iones en la fase amorfa de los electrolitos y el segundo pico se atribuye a la fase cristalina del almidón. Por lo tanto, el efecto de la hidrólisis en el almidón de maíz (BAP-H) aumento de la resistividad de la naturaleza del proceso electroquímico y la cinética de transferencia de carga respecto el BAP-C [22].

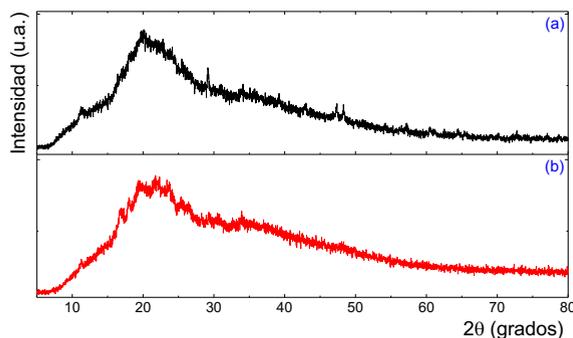


FIGURA 4. Patrones de difracción de rayo X para los bio-electrolitos (a) BAP-C y (b) BAP-H.

Los patrones de difracción de rayos X de BAP-C y BAP-H (**Figura 4**) mostraron picos característicos del almidón de maíz en $2\theta = 15.2^\circ, 17.1^\circ, 19.9^\circ$ y 23.1° correspondientes a un polimorfo tipo A que tiene una estructura unitaria monoclinica, donde los parámetros de la celda unitaria son $a =$

$21.2 \text{ \AA}, b = 11.7 \text{ \AA}, c = 10.7 \text{ \AA}$ y $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 123.5^\circ$, con una conformación helicoidal de hélice simple de 6 pliegues (paso de 0.805 nm) y cuatro moléculas de agua por celda unitaria. Los gránulos de almidón de maíz presentan un polimorfismo de tipo A, con dobles hélices empaquetadas en celdas unitarias monoclinicas con cuatro moléculas de agua por celda unitaria. Además, el agua está presente entre las cadenas de amilosa y amilopectina, lo que permite que el ácido se disocie en iones H_3O^+ . Esto facilita la penetración del ácido en el núcleo de los gránulos de almidón, promoviendo la hidrólisis principalmente en las regiones no cristalinas y generando la escisión de los enlaces glucosídicos α -(1,4) (más susceptibles a la hidrólisis ácida que los enlaces glucosídicos α -(1,6) [23].

En principio, los gránulos de almidón están formados por aglomerados y amilosa (fase continua) y contienen conglomerados de amilosa/amilopectina (ghosts) que forman anillos de crecimiento con laminillas cristalinas, semicristalinas y amorfas en una escala de 3 a $10 \text{ }\mu\text{m}$. Durante la hidrólisis ácida se modifican los anillos de crecimiento amorfos debido a la absorción de agua. Esto expande rápidamente el tamaño en el proceso de hinchamiento, provocando un desorden en el interior del BAP-H, seguido de

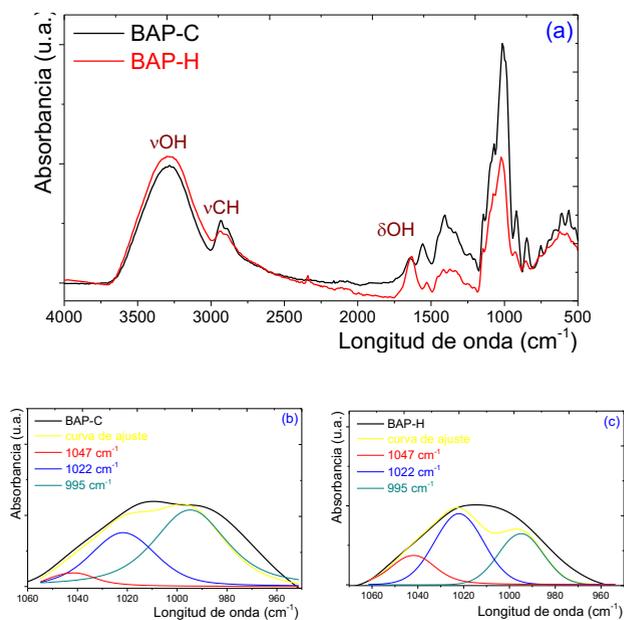


FIGURA 5. Espectros FTIR de los bio-electrolitos (a) BAP-C y BAP-H, curvas de ajuste a $1047, 1022, 995 \text{ cm}^{-1}$ para (b) BAP-C y (c) BAP-H,



la hidrólisis ácida de los grupos finales de las cadenas externas del almidón, provocando grietas y/o erosión en los anillos de crecimiento del gránulo. Esto promueve la ruptura de las fases continua y dispersa, modificando el orden molecular del EP. Se sabe que la cristalinidad de los almidones está dictada por el tipo de arreglo entre amilosa y amilopectina, donde la presencia de cadenas de amilopectina organizadas como dobles hélices es responsable. Por otro lado, el carácter amorfo se atribuye al núcleo de los gránulos, fondo y laminillas amorfas dentro de anillos semicristalinos. Estas últimas regiones están conformadas principalmente por puntos de ramificación de amilopectina, cadenas de amilopectina no organizadas en configuraciones helicoidales y cadenas de amilopectina lineales largas [24].

Los espectros FTIR de los bio-electrolitos BAP-C y BAP-H nativos (Figura 5a) muestran bandas a ca. 3350 y 1650 cm^{-1} asociadas con -OH del agua y modos de vibración de flexión (en el plano) de -OH, respectivamente. Estas bandas de absorción permanecen constantes. A 1715 cm^{-1} , el espectro BAP-H mostró una banda vibracional del enlace C=O en el grupo éster -COO [23]. La Figura 5b y Figura c muestran los espectros FTIR de BAP-C y BAP-H, respectivamente, en 1065 a 950 cm^{-1} en longitud de onda. En este sentido, las bandas de absorbancia FTIR a 1047 y 1022 cm^{-1} son sensibles a las estructuras ordenadas y amorfas en el almidón, respectivamente. Por otra parte, la relación de 1047/1022 cm^{-1} del espectro FTIR deconvolucionado se ha utilizado para expresar la cantidad de dominios cristalinos a amorfos en almidones [24]. En particular, la absorbancia máxima a 1047, 1022 y 995 cm^{-1} en la región de 800-1200 cm^{-1} son los principales parámetros característicos en el espectro FTIR, secuencialmente relacionados con las estructuras ordenadas, las estructuras amorfas y los cristales hidratados del almidón resistente [25]. Por lo tanto, la relación de intensidad a 1047/1022 cm^{-1} ; $R_{1047/1022}$ está relacionado con la descripción del grado de orden de EP y la relación de intensidad a 995/1022 cm^{-1} ; $R_{995/1022}$ se caracteriza por los cambios internos en la estructura del almidón de tipo A por la doble hélice [26]. Los valores de $R_{1047/1022}$ fueron de 100 y 146 para BAP-C y BAP-H, respectivamente, lo que está relacionado con un mayor ordenamiento del gránulo de almidón en corto alcance. Sin embargo, los valores de $R_{995/1022}$ fueron de 100 y 52 para BAP-C y BAP-H, respectivamente, relacionado con la orientación preferida de la doble hélice y sus dos moléculas de glucosa adyacentes conectadas por un enlace glucosídico α -(1,4). Además, esta relación final está vinculada con la fracción cristalina más alta del almidón. Dentro de la conformación del gránulo de almidón, se sabe que la amilosa es uniformemente hidrófila mientras que la fase continua no

continua es menos soluble. Esta naturaleza podría ser responsable de la alta tasa de degradación de sus biopolímeros constituyentes. Además de la hidrólisis ácida modifica la adhesión de las partículas de los EP (fuerzas de van der Waals), especialmente cuando el tamaño de las partículas disminuye [27].

En general, los espectros FTIR de BAP-C y BAP-H muestran bandas de absorción que indican vibración de estiramiento C=O del grupo carboxilo a 1750 cm^{-1} . No se demostró para el almidón de maíz nativo que una banda asociada con la vibración de estiramiento -OH a 1645 cm^{-1} , estiramiento C-O del grupo alcoxi a 1400-1300 cm^{-1} y C-O-C asignado al enlace glucosídico (1047 y 1022 cm^{-1} , región ordenada y desordenada del gránulo de almidón). La hidrólisis ácida puede fragmentar las partes amorfas del EP, promoviendo la porosidad superficial y una reducción en el anillo de crecimiento amorfo. Estas modificaciones químicas provocan movilidad de los componentes internos del gránulo y modifican las láminas amorfas, cambiando la estructura final del EP [28].

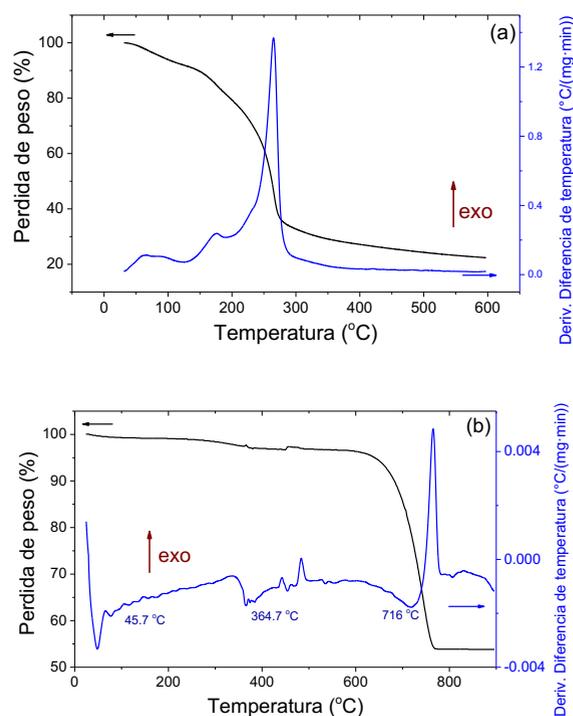


FIGURA 6. Curvas TGA-DTA de los bio-electrolitos BAP-C y BAP-H.

La Figura 6 muestra los perfiles de termogravimetría (TGA-DTA) de los BAP-C y BAP-H tras calentarlos en un rango de temperatura ambiente a 600 °C y 900 °C, respectivamente, en





atmósfera inerte. El proceso de degradación térmica de los EP se estudió observando la pérdida de masa de la muestra en función de la temperatura. La degradación térmica del BAP-H presentó una etapa de pérdida de peso. A $T_0 = 265 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, el BAP-C perdió 50% de la masa inicial vinculado con pico exotérmico (curva DTA), debido a un cambio efectivo en la estructura polimérica de este almidón [29]. Por otra parte, la degradación térmica del BAP-H exhibió un proceso de degradación de tres etapas. La degradación inicial se observó por debajo de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_0 = 45.7 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$), que se relacionó con la evaporación de la humedad libre en el almidón. La segunda etapa fue de $T_1 = 364.7 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, con una reducción drástica de la masa, similar al procedimiento de degradación térmica en estado inerte. La tercera etapa fue la siguiente a la segunda y finalizó a unos $T_2 = 716 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta región se denominó "combustión incandescente", que producía gases simples como CO , CO_2 y H_2O debido a las reacciones de los residuos carbonosos con el oxígeno [30]. A $600 \text{ }^\circ\text{C}$, el porcentaje de pérdida de masa inicial para las muestras BAP-C y BAP-H fue de 78% y 4%. Este se debe a que la muestra BAP-H posiblemente este conformado por un almidón waxy (ceroso), este tipo de almidón presenta una mayor estabilidad térmica que el almidón convencional, ya que la amilopectina resiste mejor las temperaturas elevadas sin formar geles rígidos. Aunque la gelatinización ocurre a temperaturas similares ($60\text{-}75^\circ\text{C}$), los geles waxy resultantes son más viscosos y térmicamente más estables. Además, se muestra a partir de la presente investigación que la adición de LiClO_4 mejoró tanto la resistividad térmica como la estabilidad térmica de los complejos de los EP. Además, la mayor fase amorfa revelada por el análisis de DRX se debió al incremento de la temperatura de descomposición tras la adición de LiClO_4 . Este aumento de temperatura reduce la barrera energética y provoca un movimiento segmentario de los EP y, por lo tanto, conduce al posible incremento de la conductividad iónica. Mary et al. [31] informaron un hallazgo similar para el sistema basado en carragenina K complejada con bromuro de litio, donde la estructura amorfa de los electrolitos poliméricos crearía vías adecuadas que aumentan la estabilidad térmica y la movilidad iónica y, por lo tanto, mejoran los valores de conductividad.

4. CONCLUSIONES

El estudio de los bio-electrolitos BAP-C y BAP-H mediante voltamperometría cíclica (VC) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) reveló diferencias significativas en sus propiedades electroquímicas. El BAP-C

mostró un comportamiento característico de capacitancia de doble capa con una mayor pseudocapacitancia específica en comparación con el BAP-H. La hidrólisis ácida del almidón en BAP-H aumentó la resistencia de transferencia de carga, lo que sugiere una modificación en la estructura del material y su interacción con los iones móviles. Los diagramas de Nyquist indicaron que BAP-H presenta una menor resistencia base y resistencia en paralelo, lo que podría estar asociado a una mejor movilidad iónica y una mayor interacción en la interfaz electrodo/electrolito. Los espectros de difracción de rayos X confirmaron que ambos bio-electrolitos mantienen una estructura polimórfica tipo A, con la hidrólisis ácida promoviendo la disrupción de las fases continuas y la reorganización estructural del almidón. Los espectros FTIR mostraron cambios en la conformación molecular del almidón con la hidrólisis, favoreciendo una mayor ordenación en el BAP-H. Finalmente, los estudios térmicos (TGA-DTA) evidenciaron que el BAP-H tiene una mayor estabilidad térmica debido a su mayor contenido de amilopectina, lo que les confiere una resistencia superior a temperaturas elevadas. Los resultados sugieren que la modificación química del almidón influye en sus propiedades electroquímicas y térmicas, ofreciendo perspectivas prometedoras para su aplicación en sistemas de almacenamiento de energía.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó en memoria de la Dra. Edelmira Rodríguez Clemente.

REFERENCIAS

- [1]. Michael MS, Jacob MME, Prabakaran SRS, and Radhakrishna S, *Enhanced lithium ion transport in PEO-based solid polymer electrolytes employing a novel class of plasticizers*. Solid State Ionics 98(3-4):167-174 (1997). 10.1016/S0167-2738(97)00117-3
- [2]. Ma X, Yu J, He K, Wang N, *The Effects of Different Plasticizers on the Properties of Thermoplastic Starch as Solid Polymer Electrolytes*. Macromolecular Materials and Engineering 292:503-510 (2007). 10.1002/mame.200600445
- [3]. Samsudin AS, Khairul WM, Isa MIN, *Characterization on the potential of carboxy methylcellulose for application as proton conducting biopolymer electrolytes*. Journal of Non-Crystalline





- Solids 358(8):1104-1112 (2012). 10.1016/j.jnoncrysol.2012.02.004
- [4]. Chavez-Esquivel G, García-Martínez JC, Cervantes-Cuevas, Acosta Dwight, Vera-Ramírez MA, *Effect of thermo-alkali treatment on the morphological and electrochemical properties of biopolymer electrolytes based on corn starch–Al(OH)₃*. Polymer Bulletin 79: 5139-5164 (2021). 10.1007/s00289-021-03752-4
- [5]. Whistker RL, *Chapter I - History and future expectation of starch use*. Starch: chemistry and technology (Second edition). Food Science and Technology (1984). ISBN-13: 978-0-12-746270-7.
- [6]. Ashogbon AO, Akintayo ET, *Recent trend in the physical and chemical modification of starches from different botanical sources: a review*. Starch/Stärke 66:41-57 (2013). 10.1002/star.201300106
- [7]. Marta H, Rizki DI, Mardawati E, Djali M, Mohammad M, Cahyana Y, *Starch Nanoparticles: Preparation, Properties and Applications*. Polymers 15:1167 (2023). 10.3390/polym15051167
- [8]. Palma J, López D, Anderson M, Marcilla R, *Acid hydrolysis of starch for the preparation of biopolymer electrolytes*. International Journal of Hydrogen Energy 43:21751-21760 (2018). 10.1016/j.foodhyd.2017.05.012
- [9]. Huang J, Chen J, He Z, Su H, Liu X, Wei S, *Acid hydrolysis of corn starch for production of high-performance biopolymer electrolytes*. Journal of Applied Polymer Science 136: 47767 (2019). 10.1016/j.jbiomac.2021.12.177
- [10]. Wang Y, Zhou X, Li Z, Li J, Xie J, Gao Z, Fan L, *Preparation and characterization of high-performance chitosan-based biopolymer electrolytes via acid hydrolysis*. Polymer Test 97:107153 (2021). 10.5796/electrochemistry.20-63009
- [11]. Khair ASA, Arof AK, *Conductivity studies of starch-based polymer electrolytes*. Ionics 16:123-129 (2010). 10.1007/s11581-009-0356-y
- [12]. Hermans PH, Weidinger A, *Quantitative X-ray investigations on the crystallinity of cellulose fibers. A background analysis*. Journal of Applied Physics 19:491-506 (1948). 10.1063/1.1698162
- [13]. Cameron DG, Moffatt DJ, *Deconvolution, derivation, and smoothing of spectra using Fourier transforms*. Journal of Testing and Evaluation 12(2):78-86 (1984). 10.1520/JTE10701J
- [14]. Sudhakar YN, Selvakumar M, Bhat DK, *Effect of acid dopants in biodegradable gel polymer electrolyte and the performance in an electrochemical double layer capacitor*. Physica Scripta 90:095702 (2015). 10.1088/0031-8949/90/9/095702
- [15]. Li Z, Wei C, *Morphology, structure, properties and applications of starch ghost: A review*. International Journal of Biological Macromolecules 163:2084-2096 (2020). 10.1016/j.ijbiomac.2020.09.077
- [16]. Samsudin AS, Khairul WM, Isa MIN, *Characterization on the potential of carboxy methylcellulose for application as proton conducting biopolymer electrolytes*. Journal of Non-Crystalline Solids 358:1104-1112 (2012). 10.1016/j.jnoncrysol.2012.02.004
- [17]. Malathi J, Kumaravadivel M, Brahmanandhan GM, Hema M, Baskaran R, Selvasekarapandian S, *Structural, thermal and electrical properties of PVA–LiCF₃SO₃ polymer electrolyte*. Journal of Non-Crystalline Solids 356:2277-2281 (2010). 10.1016/j.jnoncrysol.2010.08.011
- [18]. Stephan AM, Thirunakaran RN, Renganathan G, Sundaram V, Pitchumani S, Muniyandi N, Ramamoorthy P, *A study on polymer blend electrolyte based on PVC/PMMA with lithium salt*. Journal of Power Sources 81:752–758 (1999).
- [19]. Forssell P, Hamunen A, Autio K, Suortti P, Poutanen K, *Hypochlorite oxidation of barley and potato starch*. Starch-Stärke 47:371-377 (1995). 10.1002/star.19950471002
- [20]. Roldan-Cruz C, Garcia-Hernandez A, Vernon-Carter EJ, Alvarez-Ramirez J, *Impact of insoluble starch remnants on the behavior of corn starch/glycerol/LiCl solid electrolyte*. Ionics 23:1721-1732 (2017). 10.1007/s11581-017-2014-0
- [21]. Eftekhari A, *The mechanism of ultrafast supercapacitors*. Journal of Materials Chemistry A 6, 2866–2876 (2018). 10.1039/C9TA90303H
- [22]. Aziz SB, Faraj MG, Abdullah OGh, *Impedance Spectroscopy as a Novel Approach to Probe the Phase Transition and Microstructures Existing in CS:PEO Based Blend Electrolytes*. Scientific Reports 8: 14308 (2018). 10.1038/s41598-018-32662-1
- [23]. Chavez-Esquivel G, Cervantes-Cuevas H, Vera-Ramírez MA, *Effect of dual modification with citric acid combined with ultrasonication on hydrolysis kinetics, morphology and structure of corn starch dispersions*. International Journal of Biological Macromolecules 222: 1688-1699 (2022). 10.1016/j.ijbiomac.2022.09.218





- [24]. Castillo LA, López OV, García MA, Barbosa SE, Villar MA, Crystalline morphology of thermoplastic starch/talc nanocomposites induced by thermal processing. *Heliyon* 5(6): e01877 (2019). 10.1016/j.heliyon.2019.e01877
- [25]. Nguyen DT, Pham QT, *A theoretical and experimental study on esterification of citric acid with the primary alcohols and the hydroxyl groups of cellulose chain (n = 1–2) in parched condition*. *Journal of Chemistry* 2020: 8825456 (2020). 10.1155/2020/8825456
- [26]. Zeng H, Chen P, Chen C, Huang C, Lin S, Zheng B, Zhang Y, *Structural properties and prebiotic activities of fractionated lotus seed resistant starches*. *Food Chemistry* 251: 3-40 (2018). 10.1016/j.foodchem.2018.01.057
- [27]. Zeng S, Wu X, Lin S, Zeng H, Lu X, Y. Zhang Y, Zheng B, *Structural characteristics and physicochemical properties of lotus seed resistant starch prepared by different methods*. *Food Chemistry* 186: 213-222 (2015). 10.1016/j.foodchem.2015.03.143
- [28]. Chen P, Xie F, Zhao L, Qiao Q, Liu X, *Effect of acid hydrolysis on the multi-scale structure change of starch with different amylose content*. *Food Hydrocolloids* 69: 359-368 (2017). 10.1016/j.foodhyd.2017.03.003
- [29]. Weng Y, Jin Y, Meng Q, Wang L, Zhang M, Wang, Y, *Biodegradation behavior of poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly (lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions*. *Polymer Testing* 32: 918e926 (2013). 10.1016/j.polymertesting.2013.05.001.
- [30]. Chen P, Xie F, Zhao L, Qiao Q, Liu X, *Effect of acid hydrolysis on the multi-scale structure change of starch with different amylose content*. *Food Hydrocolloids* 69: 359-368 (2017). 10.1016/j.foodhyd.2017.03.003
- [31]. Mary IA, Selvanayagam S, Selvasekarapandian S, Srikumar SR, Ponraj T, Moniha V, *Lithium ion conducting membrane based on K-carrageenan complexed with lithium bromide and its electrochemical applications*. *Ionics* 25:1–17 (2019). 10.1007/s11581-019-03150-x

Gerardo Chávez Esquivel. Profesor-investigador asociado D adscrito en el área de química perteneciente al departamento de Ciencias Básicas de La Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Mi formación académica fue investigador posdoctoral (2020) en el departamento de materia condensada en el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México. Doctorado (2017), Maestría (2013) y Licenciatura (2010) en Ciencias de la Ingeniería Química en la Universidad Autónoma



Metropolitana Iztapalapa. Mi investigación actual se centra en el estudio de biomateriales utilizados como agentes antimicrobianos y en remediación ambiental. Participo como coordinador del grupo académico de la SEP "Síntesis y caracterización de materiales utilizados como agentes antimicrobianos y en remediación ambiental". Actualmente tengo 27 artículos científicos con JCR publicados con 521 citas y un índice h de 10. <https://orcid.org/0000-0002-0083-4043>

