

UNIVERSIDAD DE  
GUANAJUATO



**CIENCIA, INNOVACIÓN Y  
EMPRENDEDURISMO EN LA  
DCNE**

CIENCIA, INNOVACIÓN Y  
EMPRENDEDURISMO EN LA  
DCNE

*Ciencia, Innovación y Emprendedurismo en la DCNE*

2018

D.R. © Universidad de Guanajuato

Lascurain de Retana núm. 5, Centro

Guanajuato, Gto., México

C.P. 36000

Queda prohibida la reproducción o transmisión parcial o total de esta obra bajo cualquiera de sus formas, electrónica o mecánica, sin el consentimiento previo y por escrito del editor.

ISBN: 978-607-441-561-2

Hecho en México

*Made in Mexico*

## **AUTORES**

Juan Pablo Torres Papaqui  
Fernando Israel Gómez Castro  
Jesús Isaac Minchaca Mojica  
Rosa María Ortiz Hernández  
Esthela Ramos Ramírez  
Nadia Romero Romero  
Dennis Jack  
Gustavo Cruz Jiménez  
Ignacio René Galindo Esquivel

## **COMITÉ EDITORIAL**

Fernando Israel Gómez Castro

Dennis Jack

Ignacio René Galindo Esquivel

Jesús Isaac Minchaca Mojica

Claudia Leticia Mendoza Macias

Eunice Yañez Barrientos

César Rogelio Solorio Alvarado

Juan Manuel Peralta Hernández

Beatriz Ruiz Camacho

Ricardo Morales Rodríguez

Tzayam Pérez Segura

Daniel Álvarez Barrera

Eduardo Sánchez Ramírez

Juan José Quiroz Ramírez

Claudia Gutiérrez Antonio

# ÍNDICE

## Licenciatura

<b>Diseño de un proceso de bajo costo para la producción de biodiésel a partir de aceites de re-uso.</b> <i>Roberto Gasca González, Fernando Israel Gómez Castro, Araceli Guadalupe Romero Izquierdo.</i>	1
<b>Diseño de sistemas de destilación extractiva para la captura del dióxido de carbono presente en corrientes de gases exhaustos.</b> <i>Miguel Villicaña Aguilera, Fernando Israel Gómez Castro, Lesly Yeranui García Chávez.</i>	8
<b>Evaluación de un modelo bacteriano resistente a Rodamina 6G para búsqueda de nuevos inhibidores de glicoproteína P (Pgp).</b> <i>Reyes Gualito, Arturo, Solorio Alvarado César Rogelio, Mendoza Macías Claudia Leticia.</i>	14
<b>Recuperación de plata de radiografías dentales.</b> <i>Jorge Antonio Palafox Segoviano, Zeferino Gamiño Arroyo.</i>	21
<b>Síntesis y caracterización de membranas poliméricas dopadas con TiO<sub>2</sub> para su aplicación en celdas de combustibles de hidrógeno.</b> <i>Ada Saccà, María del Pilar González Muñoz, Juan Emmanuel Ruiz Rocha.</i>	28
<b>Estudio electroquímico de electrodos catódicos para celdas de combustible.</b> <i>Oswaldo Celedón Rochín, Beatriz Ruiz Camacho.</i>	35
<b>Estudio de parámetros que influyen en la polimerización del estireno por el proceso de suspensión.</b> <i>Rivera Granados Laura Edith, Matehuala Montelongo José Roberto, Hernández Escoto Héctor, Contreras López David.</i>	41
<b>Co-transformación de una mutante de <i>Fusarium oxysporum</i> deficiente en actividad nitrato reductasa con el alelo silvestre <i>areA</i><sup>+</sup> codificante para un factor de transcripción del metabolismo del nitrato.</b> <i>Cindy Nayely Olivares Medina, Ma. Isabel González Roncero, Pamela Romo Rodríguez, J. Félix Gutiérrez Corona.</i>	47
<b>Evaluación de la interacción antinociceptiva entre rutina y naproxeno utilizando análisis isobolográfico.</b> <i>Joceline Estefanía Rangel Velázquez, Ángel Josabad Alonso Castro, Juan Ramón Zapata.</i>	54
<b>Maestría</b>	
<b>Estudio hidrodinámico de una columna de destilación reactiva a alta presión para la producción de metil ésteres.</b> <i>Mayra Margarita May-Vázquez, Fernando Israel Gómez Castro, Mario Alberto Rodríguez-Ángeles, Ramiro Rivera Aguilera.</i>	60
<b>Sistema catalítico para potenciar la producción de biodiesel a nivel industrial.</b> <i>José de Jesús Monjaraz Vallejo, Esthela Ramos Ramírez, Norma Leticia Gutiérrez Ortega.</i>	67

<b>Diseño de un sistema electro-fenton para la oxidación de compuestos orgánicos en aguas residuales.</b> <i>Oswaldo López Negrete, Matthew Potzler, Eduardo Saez.</i>	76
<b>Colector térmico solar de aluminio reciclado, simulación y experimentación.</b> <i>José de Jesús Ramírez Minguela, Guillermo Jesús Moya Espinoza.</i>	81
<b>Diseño de un proceso de bajo consumo de energía para la producción de difenil-carbonato.</b> <i>Ana Gabriela Romero García, Juan Gabriel Segovia Hernández.</i>	89
<b>Síntesis de materiales para detección electroquímica de etanol en un biosensor.</b> <i>Talina Ulloa-Vázquez, Pilar Herrasti-González, María del Rosario Galindo González.</i>	97
<b>Evaluación de la actividad fotocatalítica de hidrotalcitas calcinadas MgFe para la eliminación de clorofenoles en sistemas acuosos.</b> <i>I.Q. José Héctor Guadalupe Mojica Calvillo, Dra. Esthela Ramos Ramírez, Dr. Francisco Javier Tzompantzi, Dra. Claudia Martínez Gómez.</i>	104
<b>Optimización del proceso de anodizado en piezas de aluminio a nivel planta piloto.</b> <i>Samantha Valencia Rodríguez, Mario Alejandro Rodríguez Rivera, Ma. Del Rosario Galindo González.</i>	111
<b>Síntesis de una planta de tratamiento de residuos sólidos contaminados con Cr (VI).</b> <i>Jesús Miguel Zamudio Lara, Héctor Hernández Escoto.</i>	117
<b>Doctorado</b>	
<b>Comportamiento dinámico de una columna de destilación reactiva multitarea para la producción de silano, diclorosilano y monoclorosilano.</b> <i>C. Ramírez-Márquez, J. G. Segovia-Hernández, N. Ramírez-Corona, J. A. Cervantes Jáuregui.</i>	124
<b>Optimización de un colector solar de tubos evacuados mediante recocido simulado y la dinámica de fluidos computacional.</b> <i>Oscar A. López Núñez, Jorge Arturo Alfaro Ayala, Fernando Israel Gómez Castro, José de Jesús Ramírez Minguela, Martín Picón Núñez.</i>	132
<b>Supernovas con extensión hidrodinámica.</b> <i>Carlos Jared Figueroa Cervantes, Dennis Jack.</i>	141
<b>Agujeros negros de alta masa en galaxias activas cercanas.</b> <i>F. J. Romero-Cruz, J. P. Torres-Papaqui, R. A. Ortega-Minakata, A. Morales, C. Añorve, M. Chow-Martínez, A. Robleto-Orúz, J. J. Trejo-Alonso y D. Neri-Larios.</i>	150
<b>Relación entre la actividad estelar y la población de exoplanetas.</b> <i>L. M. Flor Torres, R. Coziol, K. -P. Schröeder, y D. Jack.</i>	155
<b>Simulación mediante dinámica de fluidos computacional del flujo monofásico en un reactor multistack de tipo filtro-prensa.</b> <i>Miguel Ángel Sandoval López, Rosalba Fuentes Ramírez, Luis Nava Montes de Oca.</i>	160
<b>Estudio de degradación fotocatalítica y electroquímica –fotoasistida del colorante naranja ácido 7 empleando materiales compuesto de TiO<sub>2</sub>-estructura gráfica.</b> <i>Lorena Nayeli Méndez Alvarado, Juan Manríquez Rocha, Ignacio René Galindo Esquivel, Rosalba Fuentes Ramírez.</i>	167

<b>Desarrollo de un modelo matemático para predecir el ensuciamiento por scaling: sobre la superficie de un intercambiador de calor.</b> <i>Lugo Granados Hebert Gerardo, Picón Núñez Martin.</i>	174
<b>Control óptimo del proceso de fermentación de cerveza.</b> <i>Elena Elsa Bricio Barrios, Héctor Hernández Escoto y Santiago Arceo Díaz.</i>	181
<b>Análisis de control en una columna de destilación para purificar etanol.</b> <i>Christian Felipe Rodríguez Robles, Salvador Hernández Castro, Fabricio Omar Barroso Muñoz, Héctor Hernández Escoto.</i>	186
<b>Pretratamiento microbiológico de un relave de mina de plata con alto contenido de manganeso.</b> <i>Brenda Huerta-Rosas, Irene Cano-Rodríguez, Zeferino Gamiño-Arroyo Fernando I. Gómez-Castro, Francisco R. Carrillo-Pedroza, Pamela Romo-Rodríguez, Félix Gutiérrez-Corona.</i>	200
<b>Estimación de la permeabilidad intrínseca de un medio poroso homogéneo a través de experimentos numéricos utilizando SPH.</b> <i>Carlos Enrique Alvarado Rodríguez, Fernando Israel Gómez Castro, Jaime Klapp, Leonardo Sigalotti, José Manuel Domínguez Alonso.</i>	206
<b>Desarrollo de dispositivos de detección de especies tóxicas basados en materiales bioinspirados.</b> <i>Paloma Eloísa Ramírez Zúñiga, Christian Gómez Solís, María Del Rosario Galindo González, Rosalba Fuentes Ramírez.</i>	213
<b>Predicción de la formación de coque dentro de los tubos de los calentadores a fuego directo para el refinado del petróleo mediante CFD.</b> <i>Juan Nicolás Flores Balderas, Jorge Arturo Alfaro Ayala, Agustín Ramón Uribe Ramírez, José de Jesús Ramírez Minguela.</i>	219
<b>Diseño termodinámico de procesos de refrigeración criogénica para la reducción del consume de energía.</b> <i>Jorge Luis García Castillo, Martín Picón Núñez.</i>	227
<b>Hierro como precursor en la Hidrodesulfuración del Tiofeno: comparación entre <math>Fe^{+2}</math> y <math>Fe^{+3}</math>.</b> <i>Sorelis Nieto-Zambrano, Joaquín Luis Brito, Elaine Severino, Aida Liliana Barbosa.</i>	234

# **DISEÑO DE UN PROCESO DE BAJO COSTO PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL A PARTIR DE ACEITES DE RE-USO.**

*Roberto Gasca González, Fernando Israel Gómez Castro, Araceli Guadalupe Romero Izquierdo.*

División de Ciencias Naturales y Exactas, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n, Guanajuato, Guanajuato, 36050, MÉXICO.

Correo electrónico: [roberto\\_gasca55@hotmail.com](mailto:roberto_gasca55@hotmail.com)

## **Resumen.**

El biodiésel ha sido considerado como un candidato promisorio para sustituir de manera parcial al diésel del petróleo. Convencionalmente ha sido producido tomando como materia prima materiales ricos en triglicéridos, tales como aceites vegetales no alimentarios, los cuales representan alrededor del 60-80% de su costo total de producción. En este sentido, los aceites de re-uso han sido propuestos como una alternativa promisorio y de bajo costo para la obtención de este biocombustible, a pesar de contener una gran cantidad de ácidos grasos libres.

En este trabajo se presenta el diseño de un proceso de bajo costo para la producción de biodiésel a partir de aceites de cocina residuales, empleando una etapa de pretratamiento ácida seguida de una transesterificación con catalizador alcalino y etanol. Posteriormente se propone un esquema de separación para la etapa de refinado del biodiésel. El diseño y análisis del proceso ha sido realizado mediante el simulador comercial Aspen Plus®. Los resultados demuestran que es posible obtener hasta un 96% de conversión empleando etanol en las etapas reactivas. Posteriormente, se pretende la recuperación del etanol para integrar completamente el proceso, sin embargo, esto aún no ha sido modelado.

Finalmente, es de importancia enfatizar que el empleo de aceites de re-uso como materia prima así como el uso de etanol en la producción de biodiésel es una alternativa promisorio para reducir los costos de producción y de impacto ambiental.

## **Palabras clave:**

*Biodiésel, aceite residual, transesterificación, etanol.*

## **Introducción:**

Una de las estrategias para reducir el uso de combustibles fósiles ha sido el encontrar combustibles renovables y con menor impacto ambiental, que sustituyan al menos parcialmente a los primeros. Estas nuevas fuentes de energía son los llamados biocombustibles. Uno de los biocombustibles líquidos más

estudiados en la actualidad es el biodiésel. El cuál se considera como un combustible renovable derivado de materiales ricos de triglicéridos[1].

Actualmente, los procesos para obtener biodiésel que utilizan aceites vegetales como materia prima resultan ser costosos. Debido a ello, ha sido propuesto el uso de aceites de re-uso como materia prima para reducir su costo de producción. Sin embargo, el aceite usado contiene grandes cantidades de ácidos grasos libres (FFA), así como residuos sólidos suspendidos[2].

Una de las principales dificultades al convertir aceite residual con catalizadores básicos es la tendencia a la saponificación (formación de jabones)[3], lo cual reduce la conversión a biodiésel complicando además la etapa de refinado. En este sentido, se ha encontrado que el uso de una etapa de esterificación catalizada por ácidos fuertes tales como el ácido sulfúrico, convierte los ácidos grasos libres hacia ésteres antes de la transesterificación convencional, aumentando la conversión a biodiésel y evitando la saponificación de los mismos. La etapa de esterificación tiene el objetivo de reducir la concentración de ácidos grasos libres, formando alquil ésteres y agua. [4]

La manera convencional de preparar biodiésel es mediante un proceso de transesterificación que combina aceites vegetales con un alcohol en presencia de un catalizador alcalino para formar ésteres alquílicos de ácidos grasos (biodiésel) y glicerol. [5] Sin embargo, la reacción de transesterificación implica algunos parámetros críticos que influyen significativamente en la conversión final y en el rendimiento del biodiésel [6]. La relación molar y la elección del alcohol se consideran como las variables más críticas. Han sido explorados una serie de alcoholes para este proceso, siendo el metanol el más utilizado. Éste se prefiere debido a que su reacción con triglicéridos es rápida y puede ser fácilmente disuelto en NaOH (catalizador convencional); sin embargo, es altamente tóxico y de costo elevado.

En este sentido, el etanol se presenta como una alternativa promisoriosa, no sólo debido a su bajo costo y baja toxicidad, sino también a su producción renovable; convirtiéndolo en el sustituto más adecuado del metanol. No obstante, es menos reactivo que el metanol y forma un azeótropo con el agua, dificultando su recuperación [7].

## **Metodología.**

### **Materia prima.**

Para el modelado de este proceso fue considerada una alimentación de 163 kg/día de aceite de cocina usado, cuya composición de ácidos grasos y triglicéridos se presenta en la Tabla 1.

*Tabla 1. Composición del aceite de re-uso. [8]*

<b>Ácidos Grasos (6% en peso)</b>	<b>Triglicéridos (94% en peso)</b>
Ácido palmítico (12.3% en peso)	Tripalmitina (12.3 % en peso)
Ácido oleico (24% en peso)	Trioleína (24% en peso)
Ácido linoleico (56.6% en peso)	Trilinoleína (56.6% en peso)
Ácido linolenico (7.1% en peso)	Trilinolenina (7.1% en peso)

### **Definición de los componentes.**

El simulador de procesos Aspen Plus® cuenta con una amplia base de datos de compuestos químicos, contando además con herramientas para cargar compuestos que no se encuentren disponibles en su librería. Para el modelado de este proceso ha sido necesario incluir los triglicéridos, ácidos grasos libres y los etil ésteres correspondientes, de acuerdo con la Tabla 1. Es importante señalar que para cargar los componentes es necesario conocer *a priori* algunas de sus propiedades termodinámicas [9]; siendo posible estimar algunas otras, a través de métodos confiables de contribución de grupos, tales como Constantinou–Gani, los cuales ya se encuentran dentro del simulador de procesos.

### **Elección del modelo termodinámico.**

El modelo termodinámico fue elegido de acuerdo al diagrama de Carlson [10], el cual considera la polaridad de los componentes, equilibrios de fases, temperatura y presión de operación para modelar adecuadamente el proceso. En este sentido, UNIQUAC ha sido seleccionado. Este modelo además es consistente con otros trabajos publicados. [11]

### **Zona reactiva I: Esterificación (pretratamiento).**

Como ya ha sido mencionado, para evitar problemas de saponificación en la transesterificación es necesario convertir los ácidos grasos libresa biodiésel, mediante una esterificación. Su modelado ha sido realizado en un reactor por lotes (RBATCH) con una relación molar de etanol a aceite de 6:1, y 1% en peso de ácido sulfúrico (catalizador) respecto al aceite. El modelo cinético que describe este proceso considera una cinética de segundo orden basada en coeficientes de actividad propuesto por Neumann y col. en 2015 [12].

### **Neutralización.**

Esta etapa ha sido colocada para neutralizar el catalizador de la corriente de salida del reactor de esterificación, retirando el ácido al agregar carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). La sal generada ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) es retirada por medio de un filtro de sólidos. El modelado del reactor ha sido realizado en un módulo (RSTOIC) dentro de Aspen Plus®.

### **Zona reactiva II. Transesterificación.**

Los triglicéridos contenidos en el aceite residual son convertidos a biodiésel mediante la reacción de transesterificación. Fue utilizada una relación molar etanol a aceite de 6:1, e hidróxido de sodio

como catalizador en el módulo RBATCH de Aspen Plus®. El modelo cinético utilizado para esta zona es de segundo orden y fue propuesto por Lima y col. en 2008 [13].

### Zona de separación: refinación del biodiésel.

La refinación del biodiésel considera tres etapas: separación de fases, lavado del biodiésel y recuperación del etanol. La primera considera un decantador para modelar la separación de las fases (biodiésel y glicerol). Por su parte, el lavado de la fase de biodiésel se realiza por medio de lavados en una columna de extracción líquido-líquido utilizando agua, seguido de un proceso de secado en un evaporador. En lo que se refiere a la fase del glicerol, debido a la presencia del NaOH debe llevarse a cabo su neutralización agregando ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) en un reactor de neutralización, separando la sal formada por medio de un filtro de sólidos.

Finalmente, para recuperar el etanol se propone una columna de destilación extractiva usando el glicerol como agente extractante, seguida de una columna de destilación convencional. Sin embargo, esta zona aún no ha sido modelada.

### Resultados.

Para cada etapa reactiva del proceso fue realizado un análisis de sensibilidad, determinando las mejores condiciones de operación para obtener la mayor conversión hacia biodiésel. En ese sentido, fue determinado que para el reactor de esterificación al operarlo a presión atmosférica y a temperatura

de 70 °C con 30 minutos de reacción es posible alcanzar una conversión casi total de los ácidos grasos libres, alrededor de 99% de conversión. La Figura 1 muestra la distribución de productos.

Por su parte, el reactor de transesterificación al operar a presión atmosférica y a 70°C en un tiempo de reacción de 15 minutos, arroja una conversión alrededor del 99% de los triglicéridos a biodiésel. En la Figura 2 se presenta la distribución de productos en éste reactor.

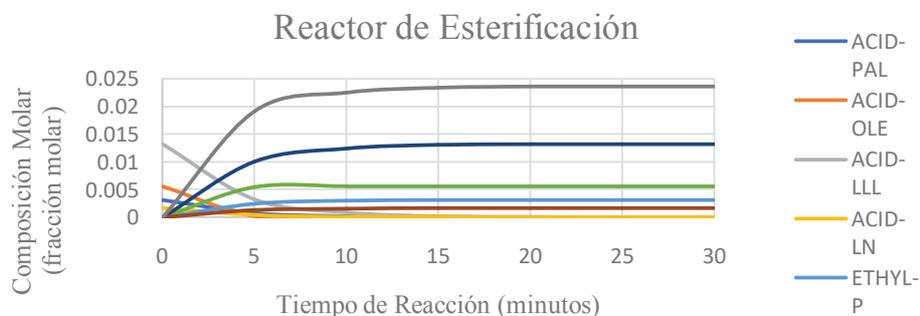
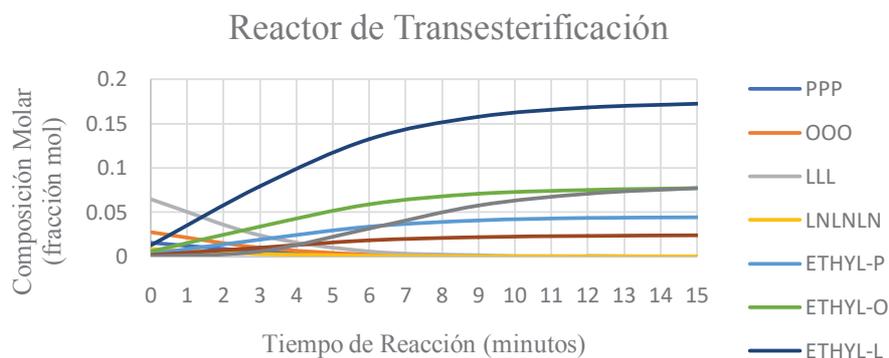


Figura 1. Distribución de productos para esterificación.



**Figura 2.** Distribución de productos para transesterificación.

### Calidad del biodiésel obtenido.

Es necesario que el biodiésel cuente con las características y especificaciones necesarias para ser considerado como un biocombustible de calidad aplicado al sector de transporte. En la Tabla 2 se muestran las principales características del biodiésel obtenido en este proceso, comparándolas con algunos de los estándares más utilizados a nivel internacional.

**Tabla 2.** Estándares y especificaciones del biodiésel.

Propiedad	Unidades	EN14214	ASTM D6751	Biodiésel Obtenido
Contenido de Agua	%(w/w)	0.05>	0.05>	0.05
Contenido de metanol	%(w/w)	0.2>	-	0.008
Contenido de Monoglicéridos	%(w/w)	0.8>	-	0.73
Contenido de Diglicéridos	%(w/w)	0.2>	-	0.2
Contenido de Triglicéridos	%(w/w)	0.2>	-	0
Contenido Glicerol total	%(w/w)	0.25>	0.24>	0

### Requerimientos energéticos.

En la Tabla 3 se muestra la carga térmica de cada equipo utilizado en este proceso. Los requerimientos energéticos son relativamente bajos en comparación a otros procesos de producción de biodiésel. [11]

*Tabla 3. Requerimientos energéticos del proceso.*

<b>Equipo</b>	<b>Q Carga Térmica (KW)</b>
Calentador (Pre-Est)	0.3867
Rector de Esterificación	0.8018
Reactor de Neutralización I	0.6190
Calentador (Pre-Trans)	0.0622
Reactor de Transesterificación	0.0304
Reactor de Neutralización II	0.1461
Evaporador (Secado)	66,790

### **Consumo de agentes externos y productos generados.**

En la Tabla 4 se presentan las cantidades de sales para neutralización de las etapas reactivas, el agua utilizada para el lavado del biodiésel, y los subproductos obtenidos.

*Tabla 4. Consumo de agentes externos y productos generados en el proceso.*

<b>Producto consumido</b>		<b>Unidades</b>	<b>Producto generado</b>		<b>Unidades</b>
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	2.00	Kg/día	<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	2.36	Kg/día
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	1.40	Kg/día	<b>Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	2.33	Kg/día
<b>Agua</b>	360	L/día	<b>Glicerol</b>	5.70	L/día

### **Conclusiones.**

Se ha llevado a cabo el análisis dentro de un entorno de simulación de la producción de biodiésel a partir de aceites de re-uso empleando etanol como agente para la esterificación y transesterificación. Se ha encontrado que al usar etanol en las etapas de reacción es posible alcanzar altas conversiones hacia biodiesel, alrededor de 96%, en tiempos de reacción prácticamente cortos, siendo sus requerimientos energéticos relativamente bajos. Por otra parte, el uso de aceite residual como materia prima es una alternativa promisoriosa para que este tipo de biocombustible sea económicamente competitivo respecto a su contraparte fósil. Es importante enfatizar que el etanol puede ser obtenido a partir de fuentes renovables, lo cual permite que el proceso de obtención de biodiésel presentado sea más amigable con el medio ambiente.

## Bibliografía.

- [1] Gómez Castro, F.I, Rico Ramírez, V, Segovia-Hernandez, J.G, Hernandez Castro, S., El-Halwagi, M.M.(2013)*Comput. Chem. Eng.* 52, (204).
- [2]Avhad, M. R. y Marchetti, J. M. (2015). A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (50), 696-718.
- [3] Atadashi, I. M., Aroua, M. K., Aziz, A. R. A., y Sulaiman, N. M. N. (2012). Production of biodiesel using high free fatty acid feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, (5), 3275–3285.
- [4]Zanuttini, M. S., Pisarello, M. L., y Querini, C. A. (2014). Butia Yatay coconut oil: Process development for biodiesel production and kinetics of esterificación with ethanol. *Energy Conversion and Management*, 85, 407–416.
- [5]Jain, S., Sharma, M. P., y Rajvanshi, S. (2011). Acid base catalyzed transesterification kinetics of waste cooking oil. *Fuel Processing Technology*, 92, (1), 32–38.
- [6]Talebian-kiakalaieh, A., Aishah, N., Amin, S., y Mazaheri, H. (2013). A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Energy*, 104, 683–710.
- [7] Musa, I. A. (2016). The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25, (1), 21–31.
- [8]Bulla Pereira, A. E. (2014). Diseño del proceso de producción del biodiésel a partir de aceites de fritura, Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, 1-135.
- [9]Aspen Technology, Inc. (2011). Aspen Plus Input Language Guide.
- [10] Carlson, E. C. (1996). Don't Gamble With Physical Properties, (October), 35–46.
- [11]Zhang, Y., Dubé, M. A., McLean, D., y Kates, M. (2003). Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, 89, 1–16.
- [12] Neumann, K., Werth, K., Martín, A., y Górak, A. (2015). Biodiesel production from waste cooking oils through esterificación: Catalyst screening, chemical equilibrium and reaction kinetics. *Chemical Engineering Research and Design*, 7, 52–62.
- [13]Lima, N. D., Ccopa, E., y Benedito, C. (2008). Biodiesel production from vegetable oils: Operational strategies for large scale systems. *18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE18*.

# DISEÑO DE SISTEMAS DE DESTILACIÓN EXTRACTIVA PARA LA CAPTURA DEL DIÓXIDO DE CARBONO PRESENTE EN CORRIENTES DE GASES EXHAUSTOS.

*Miguel Villicaña Aguilera<sup>a</sup>, Fernando Israel Gómez Castro<sup>a</sup>, Lesly Yeranui García Chávez<sup>b</sup>*

<sup>a</sup>Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato, División de Ciencias Naturales y Exactas, Noria Alta. S/N, Col. Noria Alta, Guanajuato, Gto., México, 36050, m.villicana1103@gmail.com

<sup>b</sup>Research, Development and Innovation, Process Technology SRG, AkzoNobel, Zutphenseweg 10, 7418 AJ Denver Holanda.

## Resumen

El cambio climático representa un problema importante para la humanidad. Las medidas para mitigarlo se centran en la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub>, así como el tratamiento posterior de dicho gas. En particular, la producción de electricidad en las centrales cogeneradoras, presenta altas emisiones de CO<sub>2</sub> al medio ambiente.

En el área de procesos, el método más común para la captura del dióxido de carbono usa aminas, mismas que por su afinidad química a dicho gas se adsorben fácilmente en una etapa. Sin embargo, éstos compuestos son sumamente agresivos y contaminantes. Debido a esto, es necesario proponer alternativas de menor impacto ambiental para la captura del dióxido de carbono, que a su vez presenten bajo costo. En el presente trabajo se analiza el uso de destilación extractiva para la captura del dióxido de carbono, empleando hidrocarburos como agentes extractantes. El diseño y análisis de las columnas se llevará a cabo en el simulador Aspen Plus V8.4, con el fin de determinar el diseño que presente el menor costo de inversión y permita recuperar la mayor cantidad de CO<sub>2</sub>. Se han obtenido graficas comparativas de los parámetros críticos del proceso, tanto del tanque evaporador como de las columnas de destilación. Se ha encontrado que el proceso propuesto cumple con los requisitos de ser eficiente y con menor impacto ambiental que método con aminas.

**Palabras clave:** *Diseño de procesos, Destilación extractiva, Simulación de procesos, Optimización.*

## **Introducción**

Actualmente los esfuerzos del área de la ingeniería química en el área de procesos, muestran múltiples soluciones entre las que debemos destacar la captura del dióxido de carbono haciendo uso de otros compuestos químicos como lo son las aminas [J. F. Maćkowiak, A. Górak, 2010], mismas que por su afinidad química a dicho gas se adsorben fácilmente en una etapa, pudiendo ser removidas y recuperadas con ayuda de grandes cantidades de calor en otra etapa.

Debido a esto, es necesario proponer alternativas de menor impacto ambiental para la captura del dióxido de carbono, que a su vez presenten bajo costo. Dentro del presente trabajo se propone y analiza el uso de destilación extractiva para la captura del dióxido de carbono, empleando hidrocarburos como agentes extractantes. El diseño y análisis de las columnas se llevará a cabo en el simulador Aspen Plus V8.4, con el fin de determinar el diseño óptimo que ofrezca la ventaja de tener el menor costo de inversión pero a su vez permita recuperar la mayor cantidad de dicho gas de efecto invernadero, pudiendo mostrarse como una solución más viable a implementarse.

Dentro de los objetivos del presente trabajo, se busca el diseño y la optimización de un sistema de destilación extractiva empleando análisis paramétrico, así como poder determinar el efecto del agente de extracción sobre el diseño óptimo de la columna de destilación extractiva, basado en la metodología seguida por [C.E. Torres-Ortega 2013, et al] para finalmente determinar la estrategia de menor impacto ambiental y costo poder proponer con fundamentos científicos la opción del proceso reactivo para la captura del CO<sub>2</sub> en lugar del proceso tradicionalmente existente, donde se hace uso de las aminas.

## **Metodología**

Se ha simulado el proceso de destilación extractiva para una corriente de gases exhaustos provenientes de una Turbina, donde los elementos principales del proceso son: compresor, Intercambiador de calor, flash y columna de destilación extractiva, todo ello en el simulador Aspen Plus V.8.

A partir de las simulaciones se ha obtenido un diseño óptimo que permita ofrecer el menor costo de inversión y a su vez dicho sistema pueda recuperar la mayor cantidad de CO<sub>2</sub>, cercana a 99%.

Se empleó un análisis paramétrico para determinar el efecto que tiene el agente extractante sobre el diseño óptimo de la columna de destilación extractiva, así como la variación en el número de etapas y etapa de alimentación, a fin de analizar el comportamiento de la carga térmica.

## Resultados

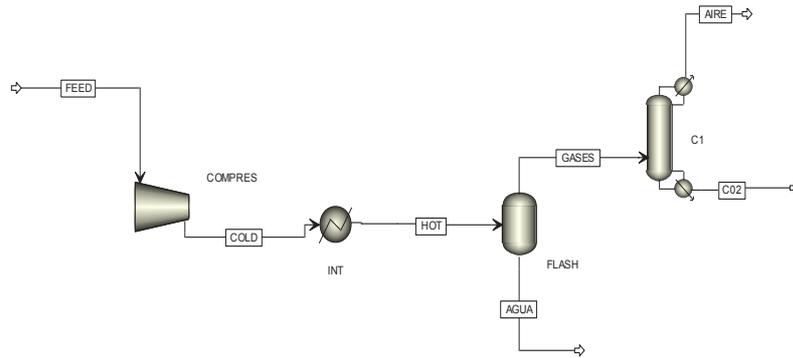


Figura 1. Primer caso de estudio: Proceso de destilación extractiva sin el uso de Pentano.

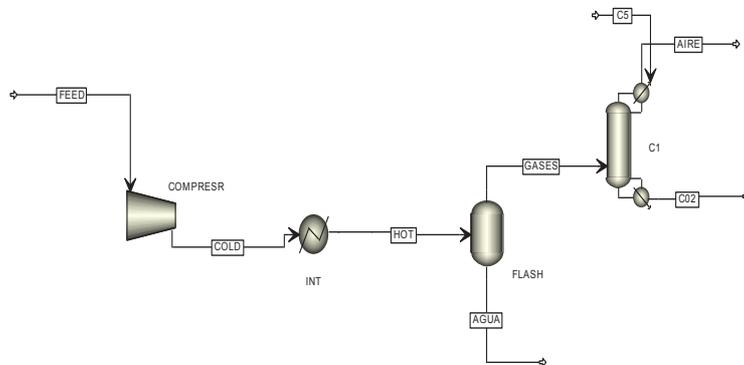


Figura 2. Segundo caso de estudio: Proceso de destilación extractiva con el uso de Pentano.

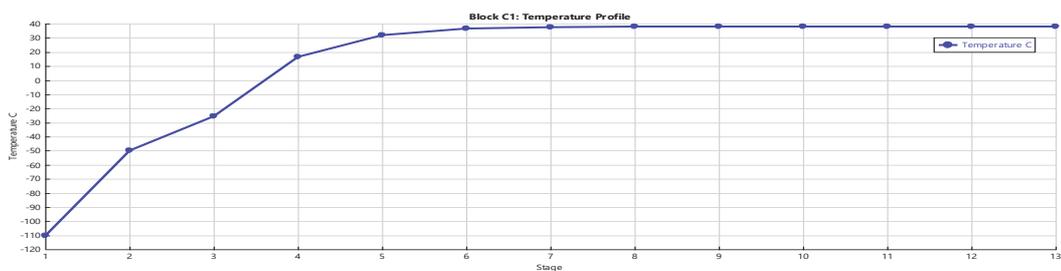


Figura 3. Perfil de Temperatura para el primer caso de estudio.

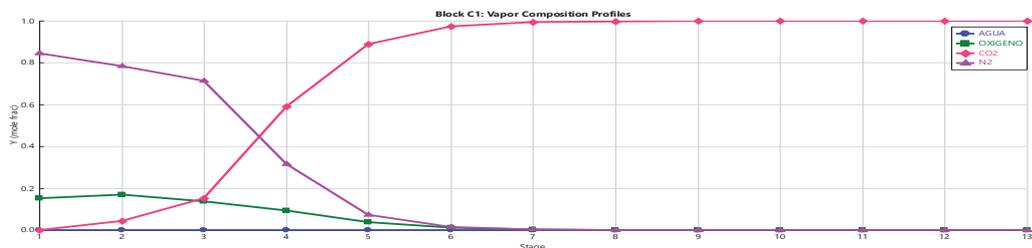


Figura 4. Perfil de Composición para el primer caso de estudio.

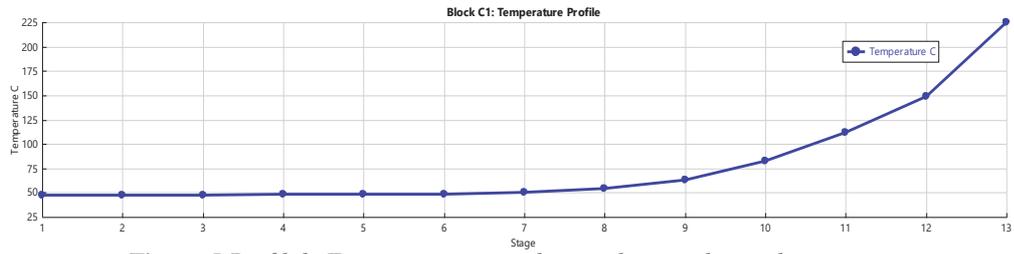


Figura 5. Perfil de Temperatura para el segundo caso de estudio.

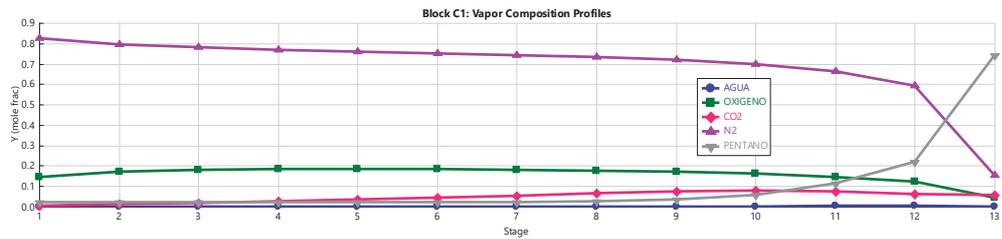


Figura 6. Perfil de Composición para el segundo caso de estudio.

Tabla 1. Comparativo de los 2 diseños de sistemas extractivos analizados.

Caso de estudio	Número de platos	Etapa de alimentación	Q Domo (Btu/hr)	Q Fomo (Btu/hr)	Reflujo
1	13	10	-878513.5	498517.7	1.7492
2	13	10	0	674104.6	0

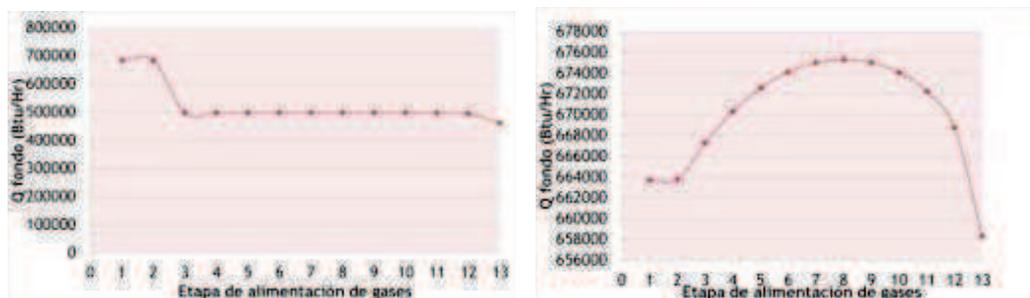


Figura 7. Gráfica del comportamiento carga térmica/etapa de alimentación gases, para el caso 1 y 2.

Dentro de los resultados obtenidos en ambas simulaciones se encontró que para el primer caso de estudio donde no se considera corriente de pentano como agente extractante, tiene como beneficio la recuperación de 99% del CO<sub>2</sub> presente en la corriente analizada. Sin embargo para lograr condensar la corriente de aire es necesario alcanzar una temperatura de -110°C, corroborando lo anterior al ver el perfil de temperatura para dicho caso, en la Fig.3. Al analizar el segundo caso se encontró que la recuperación del CO<sub>2</sub> presente en la corriente fue de 98.5% muy cercano al objetivo propuesto, pero con la ventaja sustancial de que se necesita una temperatura de 50°C en el domo, para la condensación de la corriente de aire. Dicha ventaja se verá reflejada en un costo de diseño más económico.

Una vez analizado lo anterior, se plantea como siguiente etapa el cálculo de cada uno de los costos del diseño de ambos procesos, para realizar un nuevo análisis y tener otro criterio de selección.

## **Conclusiones**

Dentro del presente trabajo se lograron simular 2 casos de estudio para el proceso de destilación extractiva, resultando el primero de ellos (sin uso de pentano), el que presenta menor carga térmica, así como una recuperación de 99% del CO<sub>2</sub> presente en la corriente de alimentación.

Así mismo se debe mencionar que en los 2 casos de estudio, cada vez que la corriente de alimentación de gases se localiza en el fondo de la columna, aumenta gradualmente la carga térmica del fondo. El esquema donde no se integró la corriente de pentano requiere menor cantidad de energía térmica. Sin embargo, para condensar la corriente de aire se requieren muy bajas temperaturas, lo cual impactará en el costo del proceso.

Al usar pentano como agente extractante, únicamente alimentando los gases en la etapa 10, se logra obtener los mejores resultados de recuperación de CO<sub>2</sub>, cercanos a 98.5%.

## **Bibliografía**

- [1] C.E. Torres-Ortega , J.G. Segovia-Hernández, F.I. Gómez-Castro, S. Hernández, A. Bonilla-Petriciolet, Ben-Guang Rong, M. Errico, (2013) “Design, optimization and controllability of an alternative process based on extractive distillation for an ethane–carbon dioxide mixture”, *Chemical Engineering and Processing* 74 (2013) 55–68.
- [2] J. F. Maćkowiak, A. Górak, (2010) “Selective Removal of carbon dioxide from aqueous ammonia solutions”, *Distillation Absorption*, DA-2010.

## EVALUACIÓN DE UN MODELO BACTERIANO RESISTENTE A RODAMINA 6G PARA BÚSQUEDA DE NUEVOS INHIBIDORES DE GLICOPROTEÍNA P (PGP).

*Arturo Reyes Gualito<sup>a</sup>, César Rogelio Solorio Alvarado<sup>b</sup>, Claudia Leticia Mendoza Macías<sup>c</sup>,*

<sup>a</sup> Licenciatura en Químico Farmacéutico Biólogo, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n, Guanajuato, Guanajuato, C.P. 36000, MÉXICO. Dirección de correo electrónico: a.reyesgualito@gmail.com

<sup>b</sup> Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n, Guanajuato, Guanajuato C.P. 36000, MÉXICO. Dirección de correo electrónico: csolorio@ugto.mx

<sup>c</sup> Departamento de Farmacia, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n, Guanajuato, Guanajuato C.P. 36000, MÉXICO. Dirección de correo electrónico: cl.mendoza@ugto.mx

### Resumen

La bacteria *Bacillus subtilis* presenta un mecanismo de resistencia a múltiples drogas similar al presentado por células tumorales de mamíferos, principalmente las relacionadas al carcinoma del seno. Este es un mecanismo de eflujo altamente activo mediado por una glicoproteína de membrana, llamada glicoproteína P. Se ha descrito en la literatura el efecto inhibitor sobre la actividad de esta glicoproteína utilizando una amplia variedad de compuestos, entre ellos la reserpina y el verapamil, destacando la necesidad de nuevas moléculas. En este trabajo se presenta la evaluación de un modelo biológico basado en el uso de estos dos inhibidores, en cepas de *B. subtilis* resistentes a Rodamina 6G. Los resultados confirman el efecto inhibitor de ambos compuestos y la utilidad del modelo biológico.

### Palabras clave:

*Glicoproteína P; Bacillus subtilis; Verapamil; Reserpina; MDR.*

### Introducción

La MDR (Resistencia Múltiple a Fármacos, por sus siglas en inglés) es un fenómeno donde las células tumorales adquieren resistencia a un amplio rango de drogas quimioterapéuticas diversas estructural y funcionalmente. [5]

Se estima que la resistencia a las drogas utilizadas contribuye a más del 90% de las muertes por cáncer; por lo que es éste un problema importante que requiere ser abordado con la mayor eficacia posible. [9]

En dichas células tumorales con resistencia a múltiples drogas ha sido demostrado que tienen un mecanismo de eflujo altamente activo para agentes antineoplásicos, lo cual previene la

acumulación de estas drogas en su citoplasma. El producto del gen MDR, la glicoproteína P (Pgp) tiene la función de transportar los agentes antineoplásicos hacia el exterior de estas células tumorales. [10]

Esta proteína es un componente importante de la membrana celular que bombea sustancias ajenas a la célula hacia el espacio extra celular. Existe tanto en animales, hongos y bacterias; se cree que es un mecanismo de defensa que evolucionó en contra de sustancias dañinas a la célula. [2]

Otros modelos donde se ha descrito un sistema de eflujo relacionado con la resistencia a drogas, y realizado la modulación de una proteína similar a Pgp es en cepas de *Leishmania donovani* resistente a arsenito [4], *Lactococcus lactis* [6], y *Plasmodium falciparum* resistente a cloroquina. [3]

Recientes investigaciones han demostrado, que una sobreexpresión de Pgp en varios tipos de tumores, es capaz de extraer de la célula agentes antineoplásicos tales como, doxorubicina, vincristina y actinomicina D, etc. Esta sobreexpresión podría ser responsable no sólo de lo refractario al tratamiento quimioterapéutico, sino también a la progresión de la enfermedad. [7]

Se ha descrito en *Bacillus subtilis* un gen llamado bmr (Bacillus multiresistent por sus siglas en inglés) el cual expresa la proteína Bmr, análoga en funciones a Pgp. Así mismo, se ha descrito que ambos transportadores comparten los mismos sustratos y pueden ser inhibidos por los mismos compuestos, destacando entre los inhibidores el verapamil y la reserpina. [8]

Dado que potencialmente es más sencillo realizar los ensayos de inhibición en cultivos bacterianos que en células de mamífero, éste modelo bacteriano podría ser empleado para evaluar posibles inhibidores de la Pgp que permitan una optimización de la terapia antineoplásica en el humano dado la analogía funcional con los transportadores bacterianos. En este trabajo se desarrollaron ensayos para evaluar el efecto inhibitorio de verapamil y reserpina sobre la resistencia a Rodamina 6 G (R6G) en *B. subtilis*. Además se corroboró la resistencia cruzada a bromuro de etidio. Lo anterior permite proponer el modelo en *B. subtilis* para la evaluación de nuevas moléculas con potencial uso como inhibidores de Pgp.

## **Metodología**

### *Cepas Bacterianas y condiciones de cultivo.*

Se empleó *Bacillus subtilis* ATCC 33608 como cepa silvestre cultivada en medio para antibióticos 3 (Difco) suplementado con glucosa al 0.4% (D3G) a 37°C y 180 rpm.

Para los ensayos de sensibilidad, se partió de cultivos de 18 horas de incubación de los cultivos obtenidos. Las bacterias se lavaron con solución salina y centrifugación a 1200 rpm durante 5 min., después se ajustaron a una densidad óptica (D.O.) a 630 nm de 0.04 en medio D3G.

Para los ensayos de evaluación de compuestos inhibidores, las bacterias recibieron un pretratamiento por 15 min a temperatura ambiente en medio D3G con inhibidores de Pgp, verapamil (25 µg/mL), o reserpina (5 µg/mL).

#### *Inducción de resistencia a R6G.*

Las cepas resistentes fueron seleccionadas con rodamina 6G (R6G) (SIGMA). Las bacterias se cultivaron en medio líquido D3G suplementado con R6G a 0.5, 1, 2, 3 y 4 µg/ml, consecutivamente. Los cultivos se diluyeron 1:100 con medio fresco y R6G cada 24-48 h. La concentración de R6G se incrementó cada 4 cambios de medio. Se obtuvieron 6 cultivos resistentes, los cuales se muestran en la **Tabla 1**.

#### *Evaluación de la sensibilidad a R6G y Bromuro de etidio en los cultivos obtenidos.*

Se evaluó la sensibilidad a R6G y Bromuro de etidio de las bacterias resistentes a partir de cultivos de 18 h de incubación y ajustados a una D.O.630 nm de 0.04, en placas de 96 pozos que contenían diluciones seriadas 1:2 del compuesto en medio líquido. La concentración mínima de R6G que inhibió completamente el crecimiento bacteriano se evaluó observando la turbidez del medio después de 18 h de incubación a 37°C y 180 rpm mediante una lectura a una D.O.630 nm.

#### *Evaluación de inhibidores de Pgp en los cultivos de Bacillus subtilis.*

Se evaluó la sensibilidad de la cepa silvestre y los cultivos resistentes en presencia de los inhibidores verapamil y reserpina. Se determinó la CMI para cada cepa siguiendo la metodología ya mencionada.

## **Resultados**

### **Obtención de cultivos de Bacillus subtilis resistentes a R6G.**

Se observó la inducción de resistencia a R6G en *B. subtilis* en los cultivos continuos en presencia de este compuesto comparados con la cepa silvestre, desde la concentración más baja 0.5 µg/ml (2X) y el mayor efecto (8X), en los cultivos a 2 y 3 µg/ml de R6G, como se aprecia en la **Figura 1**. Así mismo los cultivos resistentes observaron resistencia cruzada a Bromuro de Etidio (**Figura 1**), lo anterior confirma lo previamente descrito para el modelo de resistencia en *B. subtilis* basado en la sobreexpresión del gen bmr que codifica para un transportador de amplio rango de sustratos [8].

### Efecto de inhibidores de Pgp en la susceptibilidad de los cultivos resistentes a R6G.

Para valorar la utilidad del modelo de resistencia bacteriano en la búsqueda de inhibidores de Pgp, se evaluó el efecto de dos inhibidores ya descritos en Pgp, verapamil y reserpina, en la susceptibilidad a R6G de los cultivos resistentes a 2 µg/ml, observándose una mayor sensibilidad de los cultivos a R6G al reducir un 50% la CMI luego del tratamiento con el inhibidor como se observa en la **Figura 2**.

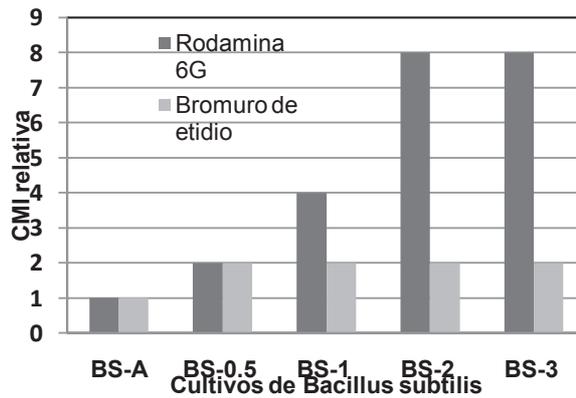
Así mismo, se calculó el porcentaje de inhibición en el crecimiento bacteriano para cada compuesto, para evaluar el efecto inhibitorio en las concentraciones crecientes de R6G, lo que se muestra en la **Figura 3 y Figura 4**

Para la cepa silvestre se observó que el efecto inhibitorio es mínimo, pues además de que el valor de CMI no se redujo, al comparar los porcentajes de inhibición se observa que no hay una diferencia significativa en el medio de cultivo sin la presencia de inhibidores. Esto se atribuye a que posiblemente en la cepa silvestre la cantidad de proteína bmr expresada se mantiene en un nivel basal, que al ser inhibida no permite observar diferencias significativas en la sensibilidad a la R6G; por el contrario, la sobreexpresión de bmr asociada a la resistencia, resulta en una mayor cantidad de transportador Bmr en el cultivo resistente que permite ver las diferencias en la CMI cuando es tratada por los inhibidores.

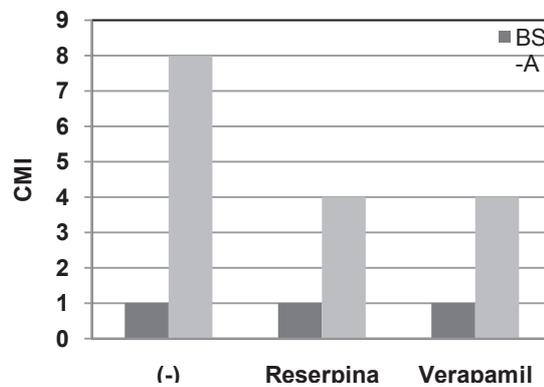
En la cepa resistente se observó que el efecto inhibitorio es diferente para los dos compuestos, ya que, aunque ambos reducen la CMI a la mitad, reserpina muestra una inhibición gradual creciente, mientras que verapamil muestra un efecto inhibitorio sin variaciones marcadas. Esto se atribuye a los distintos mecanismos de acción de los compuestos sobre Bmr; el cual para reserpina consiste en una unión irreversible en un sitio de unión específico de Bmr mediante la interacción con residuos de aminoácidos; [1] mientras que para verapamil, el mecanismo consiste en la competencia directa por sitios de unión muy relacionados entre sí. [11]

**Tabla 1:** Cepas de *Bacillus subtilis* obtenidas

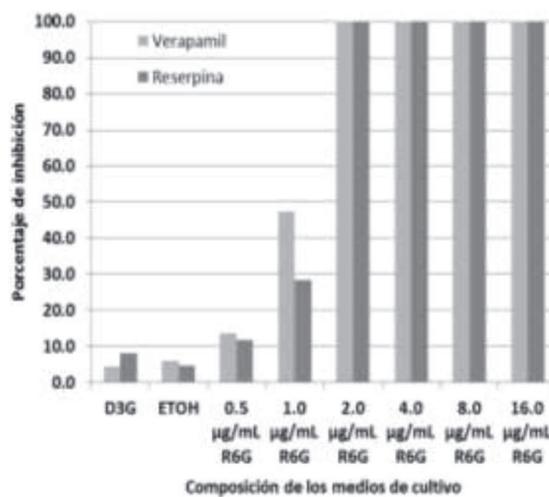
NOMBRE DE LA CEPA	NO. DE SUBCULTIVOS	DESCRIPCIÓN
BS-A	15	Cepa Control
BS-B	12	Cepa Control en Etanol
BS-0.5	12	Cultivo a 0.5 µg/mL
BS-1	12	Cultivo a 1 µg/mL
BS-2	26	Cultivo a 2 µg/mL
BS-3	9	Cultivo a 3 µg/mL



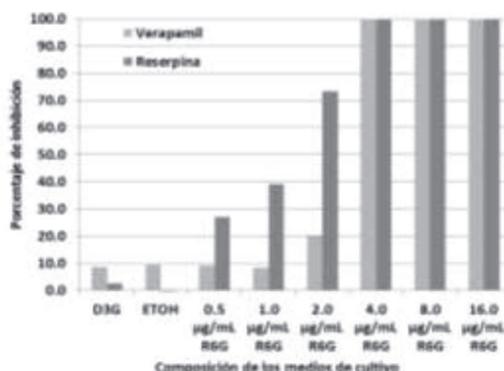
**Figura 1.** Sensibilidad a Rodamina 6 G y Bromuro de etidio en *B. subtilis*. Se muestra la CMI relativa para los cultivos resistentes obtenidos a 0.5, 1, 2 y 3  $\mu\text{g/ml}$  respecto la CMI para la cepa silvestre con Rodamina 6G (1  $\mu\text{g/ml}$ ) y Bromuro de etidio (4  $\mu\text{g/ml}$ ).



**Figura 2.** Efecto de verapamil y reserpina en la sensibilidad a R6G de los cultivos de *B. subtilis*. Se muestra la CMI para *B. subtilis* del cultivo resistente obtenido 2  $\mu\text{g/ml}$  y la cepa silvestre en presencia de verapamil (25  $\mu\text{g/ml}$ ) y reserpina (5  $\mu\text{g/ml}$ ).



**Figura 3.** Porcentaje de inhibición de verapamil y reserpina en el crecimiento de la cepa BS-A. Se muestra la diferencia entre el porcentaje de crecimiento sin la presencia de inhibidor en cada medio de cultivo observada al adicionar cada inhibidor en las suspensiones bacterianas en presencia de R6G a diferentes concentraciones.



**Figura 4.** Porcentaje de inhibición de verapamil y reserpina en el crecimiento de la cepa BS-2. . Se muestra la diferencia entre el porcentaje de crecimiento sin la presencia de inhibidor en cada medio de cultivo observada al adicionar cada inhibidor en las suspensiones bacterianas en presencia de R6G a diferentes concentraciones.

## Conclusiones

El modelo de *Bacillus subtilis* resistente a 2 µg/ml de Rodamina 6 G permitió evaluar inhibidores de glicoproteína P, debido a la sobreexpresión del gen bmr análogo a Pgp de mamíferos, lo cual facilitará el estudio de la resistencia medida por el eflujo de fármacos por la sobreexpresión de la Pgp, y se puede adaptar su uso en la búsqueda de nuevas moléculas inhibidoras de dicha resistencia.

## Bibliografía

- [1] Ahmed, M. A. Q. B. O. O. L., Borsch, C. M., Neyfakh, A. A., &Schuldiner, S. (1993). Mutants of the Bacillus subtilis multidrug transporter Bmr with altered sensitivity to the antihypertensive alkaloid reserpine. Journal of Biological Chemistry, 268(15), 11086-11089.
- [2] Aller, S. G., Yu, J., Ward, A., Weng, Y., Chittaboina, S., Zhuo, R., ... & Chang, G. (2009). Structure of P-glycoprotein reveals a molecular basis for poly-specific drug binding. Science, 323(5922), 1718-1722.
- [3] Bray, P. G., Howells, R. E., Ritchie, G. Y., & Ward, S. A. (1992). Rapid chloroquine efflux phenotype in both chloroquine-sensitive and chloroquine-resistant Plasmodium falciparum: a correlation of chloroquine sensitivity with energy-dependent drug accumulation. Biochemical pharmacology, 44(7), 1317-1324.
- [4] Kaur, J., &Dey, C. S. (2000). Putative P-glycoprotein expression in arsenite-resistant Leishmaniadonovani down-regulated by verapamil. Biochemical and biophysical research communications, 271(3), 615-619.
- [5] Larkin, A., O'Driscoll, L., Kennedy, S., Purcell, R., Moran, E., Crown, J., ... &Clynes, M. (2004). Investigation of MRP-1 protein and MDR-1 P-glycoprotein expression in invasive breast cancer: A prognostic study. International journal of cancer, 112(2), 286-294.

- [6] Lubelski, J., De Jong, A., Van Merkerk, R., Agustiandari, H., Kuipers, O. P., Kok, J., & Driessen, A. J. (2006). LmrCD is a major multidrug resistance transporter in *Lactococcus lactis*. *Molecular microbiology*, 61(3), 771-781.
- [7] Mora, E. V., Mosquera, J. L., & Reigosa, A. (2007). Estudio de la expresión de la P-Glicoproteína y del P53 en osteosarcomas humanos. *Rev. Venez. Oncol*, 19(2), 96-104.
- [8] Neyfakh, A. A., Bidnenko, V. E., & Chen, L. B. (1991). Efflux-mediated multidrug resistance in *Bacillus subtilis*: similarities and dissimilarities with the mammalian system. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 88(11), 4781-4785.
- [9] Ruiz Gómez, M. J., Souviron Rodríguez, A., & Martínez Morillo, M. (2002, September). La glicoproteína-P una bomba de membrana que representa una barrera a la quimioterapia de los pacientes con cáncer. In *Anales de Medicina Interna* (Vol. 19, No. 9, pp. 49-57).
- [10] Thiebaut, F., Tsuruo, T., Hamada, H., Gottesman, M. M., Pastan, I., & Willingham, M. C. (1987). Cellular localization of the multidrug-resistance gene product P-glycoprotein in normal human tissues. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 84(21), 7735-7738.
- [11] Yusa, K., & Tsuruo, T. (1989). Reversal mechanism of multidrug resistance by verapamil: direct binding of verapamil to P-glycoprotein on specific sites and transport of verapamil outward across the plasma membrane of K562/ADM cells. *Cancer Research*, 49(18), 5002-5006.

# RECUPERACIÓN DE PLATA DE RADIOGRAFÍAS DENTALES

Jorge Antonio Palafox Segoviano <sup>a</sup>, Zeferino Gamiño Arroyo<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, Guanajuato, Guanajuato, CP 3600, MÉXICO. [ja.palafoxsegoviano@ugto.mx](mailto:ja.palafoxsegoviano@ugto.mx); [gaminoz@ugto.mx](mailto:gaminoz@ugto.mx)

## Resumen

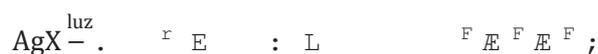
Después de cumplir con su función médica, la gran mayoría de las radiografías dentales son desechadas sin ningún tratamiento, lo cual provoca un alto riesgo de contaminación ambiental. Por ello, y buscando la recuperación de la plata de estos residuos, se propuso a la tiourea como un buen agente lixivante, en la cual se obtuvieron 469.2 mg/L de plata, a partir de una solución de tiourea 0.2 mol/L con un pH=1. La cinética de lixiviación reportó que en un tiempo de 40 min se obtiene la mayor cantidad de plata en solución y un tamaño de partícula de 0.25  $\mu\text{m}$ . Para la recuperación del metal, se llevaron a cabo pruebas de electrodeposición sobre electrodos de grafito (como un método menos agresivo para el medio ambiente), recuperándose entre 0.25-0.28 g de plata por g de muestra. Finalmente, por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), se corroboró que la formación del depósito depende del potencial aplicado y de la forma de la naturaleza de la superficie, obteniéndose resultados favorables a -0.27V y -0.35V. Adicionalmente se realizó un estudio de electrodepósito más sobre una placa de grafito a -0.35V por 3 horas, teniendo una eficiencia total, entre los 3 depósitos del 69.84%, empleando la misma solución.

**Palabras clave:** *Recuperación; Plata, Lixiviación por tiourea, electrodeposición.*

## Introducción

Las radiografías tienen como objetivo médico el contribuir a un diagnóstico, la elección de un tratamiento, fundamentar el diagnóstico o para la constitución de un documento legal. Después de cumplir con esta función, la gran mayoría de ellas son desechadas, lo cual puede provocar graves daños al ambiente.

La película radiográfica está compuesta por una base, por un adhesivo en ambas caras, una emulsión y una cubierta. La emulsión está constituida por una gelatina y cristales de algún haloide de plata. Es en el proceso de revelado donde ocurre la siguiente reacción en la emulsión:



Fijando la plata en la película radiográfica, lo que permite reconocer el color negro en las radiografías.

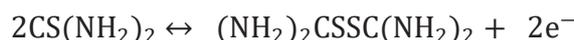
### *Marco teórico*

Lalixiviación, o extracción sólido-líquido, es un proceso en el que undisolventelíquido pasa a través de un sólido pulverizado para que se produzca la disolución de uno o más de los componentes solubles del sólido

Dentro del proceso lixiviación se encuentran agentes lixiviantes de alto grado de rendimiento, tal es el caso de la cianuración con el 100% de rendimiento [4], pero el uso de este proceso puede ocasionar consecuencias negativas al medio ambiente. En este proyecto se abordan diferentes alternativas menos dañinas al ambiente durante el proceso de lixiviación, empleando tiourea o ácido nítrico [1].

### *Lixiviación con tiourea*

El proceso de lixiviación con tiourea se lleva a cabo mediante una serie de pasos; primero, se efectúa la oxidación de la tiourea para formar el disulfuro formamidina; enseguida, el disulfuro formamidina forma un complejo con un mol de tiourea y la plata. La formación del disulfuro formamidina se representa por la siguiente reacción química [2]:



Para realizar este proceso se necesita de un agente oxidante, el cual done electrones a la reacción. Este papel lo realiza el sulfato férrico. La reacción global del proceso está dada por [2]:



### *Electrodeposición*

La electrodeposición es un procedimiento electroquímico mediante el cual se logra cubrir una pieza con una capa fina de determinado metal. Esta pieza se pone en contacto con una fuente continua y con un electrodo que cumpla la función de ánodo, cediendo electrones para que los iones metálicos en solución se reduzcan y se depositen sobre la pieza.

Para la electrodeposición de plata en soluciones de tiourea, se ha reportado que una buena alternativa de electrodo es el de carbón vítreo [3], ya que es lo suficientemente inerte en potenciales de reducción tanto de la plata como de la tiourea.

Al tener las mismas propiedades electroquímicas el grafito y el carbón vítreo, para llevar a cabo las pruebas de electrodeposición, se emplearon ambas como electrodos de trabajo.

## **Metodología**

### *Muestras radiográficas*

Las muestras de radiografías fueron recolectadas de consultorios dentales.

### *Lixiviación*

Las soluciones de tiourea fueron preparadas con agua desionizada a tres diferentes concentraciones. El agente oxidante usado fue el sulfato férrico ( $\text{FeSO}_4$ ) [4]. Las pruebas de lixiviación se efectuaron mediante agitación constante a temperatura ambiente durante 40 min. Para ajustar el pH se utilizaron soluciones de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) ambas a una concentración de 1 mol/L.

Las pruebas de lixiviación se prepararon en una relación 1:10 de gramos de muestra contra mililitros de solución de agente. Se mantuvo a una velocidad constante de 400 rpm en todas las pruebas a temperatura ambiente. El tamaño de recorte de muestra, los agentes lixiviantes, la concentración del mejor agente, así como el pH y el tiempo de lixiviación, variaron. Los agentes lixiviantes seleccionados fueron: tiourea, ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) y agua desionizada.

### *Electrodeposición*

El electrodeposito se realizó en una celda electrolítica comercial. Para ello se utilizaron electrodos de carbón vítreo [3] de  $0.025 \text{ cm}^2$  de área. También, placas y barras de grafito fueron empleados como contra-electrodo de trabajo y un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia.

Para realizar el electrodeposito, se emplearon un electrodo de carbón vítreo y una placa de grafito como electrodos de trabajo en pruebas diferentes. En ambas pruebas, se utilizaron una barra de grafito como contra-electrodo y el electrodo de referencia de Ag/AgCl.

### *Equipamiento*

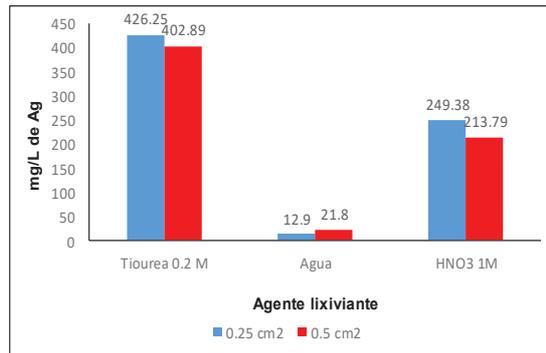
Para medir las concentraciones de las soluciones obtenidas en el proceso de lixiviación se utilizó un Espectrofotómetro de Absorción Atómica AAnalyst 200, Perkin Elmer. El equipo para realizar la parte electroquímica fue un potencioestato AUTOLAB® tipo PGSTAT204 Metrohm.

## **Resultados**

### Lixiviación

#### *Tamaño de recorte y agente lixiviante*

Para seleccionar el mejor agente lixiviante y el tamaño de la muestra, a 1 g de muestra se adicionaron 10 mL de agente lixiviante y se dejó en agitación a 400 rpm por 30 min. Para el caso de la tiourea se ajustó el  $\text{pH}=1$  con ácido sulfúrico. Los resultados se muestran en la figura 1.

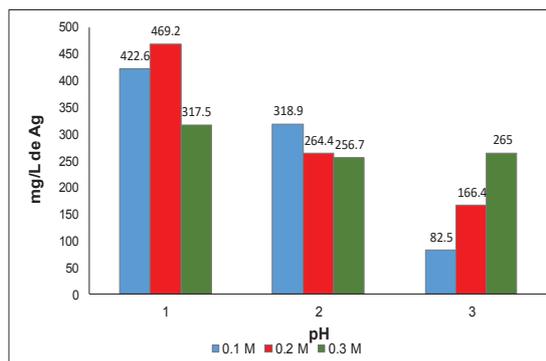


**Figura 1.** Lixiviación de plata con diferentes agentes lixiviantes y tamaños de recorte de radiografía

De esta gráfica puede apreciarse que la tiourea presenta la mayor cantidad de plata con un tamaño de partícula de 0.25 cm<sup>2</sup>.

*Efecto de concentración del agente lixiviante y pH*

Se varió la concentración de la tiourea en 0.1, 0.2 y 0.3 mol/L, así como el pH: 1, 2 y 3. En la figura 2 se presentan los resultados.

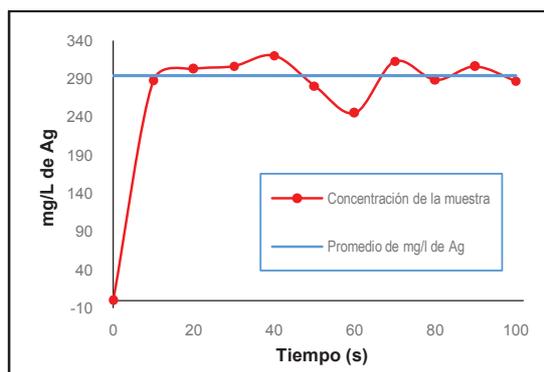


**Figura 2.** Lixiviación de plata en función de la concentración y el pH

En esta gráfica se puede observar que la mayor cantidad de plata lixiviada se obtiene con tiourea a 0.2 mol/L y un pH=1. Cabe destacar que para obtener estos resultados se agregaron 0.025 g de sulfato férrico, empleado como agente oxidante [3], como concentración máxima.

*Cinética de la lixiviación*

Los resultados del efecto del tiempo en la lixiviación se muestran en la figura 3.

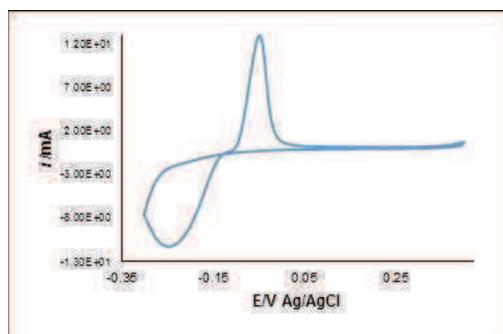


**Figura 3.** Cinética de lixiviación de plata con tiourea a 0.2 M, pH=1 y agitación constante

De la gráfica puede apreciarse que en un tiempo de 40 min se obtiene la mayor cantidad de plata lixiviada, utilizando como agente lixivante tiourea 0.2 mol/L en medio ácido.

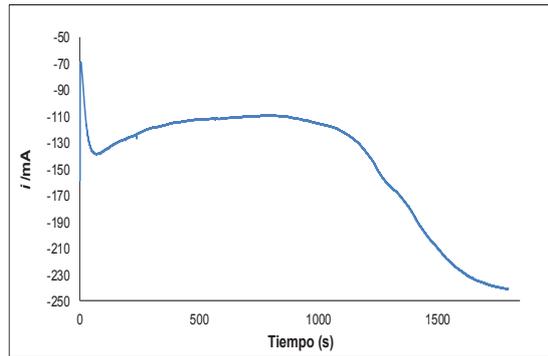
#### Electrodeposición

Para conocer las condiciones de reducción de la solución, se realizó una voltamperometría cíclica sobre electrodo de carbón vítreo, en una celda electrolítica comercial, realizada en un barrido de -0.35 V a 0.4 V, en un intervalo de -0.35V a -0.25 V, la cual se presenta en la figura 4.

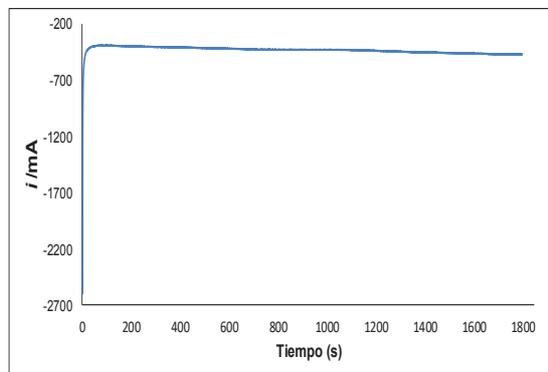


**Figura 4.** Voltamperometría cíclica obtenida con un electrodo de carbón vítreo a 20 mV/s de una muestra de lixiviación con tiourea 2M,  $Fe_2(SO_4)_3$  0.00625M,  $H_2SO_4$  1M y 388 mg/Lt de plata a pH=1.32

Para realizar el electrodeposición se realizó una Cronoamperometría sobre electrodo de carbón vítreo a -0.27V por 30 min la cual se puede apreciar en la figura 5 y otra sobre un una placa de grafito a -0.35V por 30 minutos, representada en la figura 6.

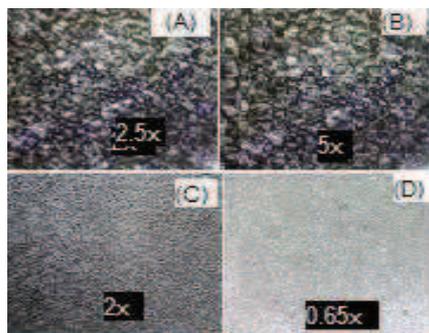


**Figura 5.** Cronoamperograma de una solución de tiourea 0.2 mol/L, con  $H_2SO_4$  1 mol/L, 388 mg/L de plata y  $pH=1.23$  Voltaje:  $-0.35V$  sobre electrodo de carbón vítreo



**Figura 6.** Cronoamperograma de una solución de tiourea 0.2 mol/L, con  $H_2SO_4$  1 mol/L, 388 mg/L de plata y  $pH=1.23$  Voltaje:  $-0.35V$  sobre una placa de grafito

Para comprobar que se había obtenido el depósito, se observó bajo el microscopio ZEISS Stemi 508. Los resultados se muestran en la figura 7 de ambos depósitos en los dos distintos electrodos de trabajo.



**Figura 7.** Microscopía electrónica de barrido del electrodepósito de plata. (A) y (B) Electrodo de carbón vítreo. (C) y (D) Placa de grafito a distintas escalas

En la figura se puede observar que la cantidad del depósito dependerá del potencial aplicado y la forma del crecimiento dependerá de la naturaleza de la superficie. Teniendo resultados favorables a -0.27V y -0.35V.

### **Conclusiones**

Los resultados de este trabajo reportan un método alternativo para la recuperación de plata de radiografías dentales, utilizando tiourea como agente lixivante en baja concentración, debido al complejo que forma este compuesto con dicho metal utilizando sulfato férrico como agente oxidante. Para poder reutilizar la tiourea como disolvente, se debe buscar un procedimiento para regenerar al Fe(III). Se propone el paso directo de electrodeposición, a partir de los estudios electroanalíticos y que muestran resultados favorables. Adicionalmente se realizó un estudio de electrodeposición sobre una placa de grafito a -0.35 V por 3 horas, obteniendo una eficiencia total, entre los 3 depósitos del 69.84%, empleando la misma solución, por lo que el rendimiento total de la recuperación de los desechos médicos fueron bastante eficientes. Teniendo un costo de 0.066 centavos de Dollar para tratar 1 gramo de muestra en reactivos y utilizando una potencia total de 2.8kW-hr en los equipos utilizados.

### **Bibliografía.**

- [1] Syed, S. (2016)“Silver recovery aqueous techniques from diverse sources: Hydrometallurgy in recycling”. *Waste Management*, 7,(50), 234-256.
- [2] Calla-Choque, D., Nava-Alonso, F. & Fuentes-Aceituno, J.C. (2016)“Acid decomposition and thiourea leaching of silver from hazardous jarosite residues: Effect of some cations on the stability of the thiourea system”, *Journal of Hazardous Materials*, (317). 440-448.
- [3] Poisot-Díaz, M.E., González, I. &Lapidus, G.T. (2008)“Electrodeposition of a Silver-Gold Alloy (DORÉ) from Thiourea Solutions in the Presence of Other Metallic Ion Impurities”,*Hydrometallurgy* (93). 23-29.
- [4] Bas, A.D., Yazici, E.Y. &Deveci, H. (2012)“Recovery of silver from X-ray film processing effluents by hydrogen peroxide treatment”,*Hydrometallurgy*, (121-124) 2

# SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DOPADAS CON TiO<sub>2</sub> PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE HIDRÓGENO

*AdaSaccà<sup>a</sup>, María del Pilar González Muñoz<sup>b</sup> Juan Emmanuel Ruiz Rocha<sup>c</sup>*

<sup>a</sup>Polymer Electrolyte Fuel Cells and Hydrogen Storage, Institute for Advanced Energy Technologies "Nicola Giordano, Via S. Lucia sopra Contesse, 5, Messina, 98126, Italia. [ada.sacca@itae.cnr.it](mailto:ada.sacca@itae.cnr.it)

<sup>b</sup>Departamento de Química, Universidad de Guanajuato, Cerro de la Venada s/n. Pueblito de Rocha, Guanajuato, Guanajuato, 36000, México.

<sup>c</sup>División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Noria alta s/n Guanajuato, Guanajuato, 36000, México.

## Resumen

Evitar el envenenamiento del catalizador (Pt), presente en el MEA de la de la PEMFC, es requerido que la celda de combustible opere a temperaturas superiores de 100°C, este incremento de la temperatura afecta la capacidad de conducción protónica de la membrana de Nafion®. Por lo que se debe dopar la membrana con un compuesto con el fin de mejorar su estabilidad, el TiO<sub>2</sub> (anatasa) ha demostrado tener buenos resultados. En el presente trabajo se realiza el análisis de las caracterizaciones fisicoquímicas, DRX; MEB capacidad de retención de agua, estabilidad dimensional y capacidad de intercambio iónico, de las membranas sintetizadas con 5, 10 y 15% en peso de TiO<sub>2</sub> fase Anatasa sintetizado en el laboratorio y una membrana de referencia sin TiO<sub>2</sub>. Se demuestra que el aumento del óxido en las membranas aumenta sus capacidades de estabilidad dimensional y de absorción de agua, disminuye su capacidad de intercambio iónico, por lo que se debe escoger una membrana con un porcentaje de TiO<sub>2</sub> entre el 5 y el 10% en peso, para que tenga buen comportamiento en condiciones drásticas de operación.

**Palabras clave:** *PEMFC, Nafion®, TiO<sub>2</sub>, compuesto*

## Introducción

Las emisiones de CO<sub>2</sub> debidas al transporte representan el 20-30%, mientras que en la generación de energía doméstica es el 30-40%, por lo que es necesario abatir estas emisiones[1][2][3]. De acuerdo con la reunión del G8 del 2008 se propuso reducir para el 2050 el 50% de emisiones de CO<sub>2</sub> comparadas con las del 2005. En el sector del transporte una disminución del 69% de emisiones comparadas con las del 2005, esto requiere un remplazo de un billón de vehículos convencionales por eléctricos o de hidrógeno [4]. Debido a las características con las que cuentan las celdas de combustible son las mejor propuesta para proveer de energía eléctrica a los automóviles, siendo más limpias en sus emisiones y de fácil recarga en cuanto a combustible.

Una celda de combustible es un dispositivo capaz de transformar la energía química en eléctrica por medio de una reacción electroquímica. Se estima que para el 2020 el costo por kW de una celda de combustible de hidrógeno instalada, con una producción de energía de entre 1 y 100kW sea de 901USD/kW [5]. Los diferentes tipos de celdas de combustible se pueden clasificar de acuerdo al combustible utiliza, así como por su electrolito, SOFC, AFC, PAFC, MCFC y PEMFC. Siendo las celdas de combustible de electrolito polimérico, PEMFC, las más utilizadas en la industria como en la investigación. Las PEMFC tienen como principio básico la oxidación del  $H_2$  en el ánodo y la reducción del  $O_2$  del cátodo. La corriente eléctrica generada se hace pasar por un circuito eléctrico conectado a los electrodos, mientras los protones se transportan por la membrana polimérica, como se muestra en la Figura 1. Las celdas de baja temperatura operan a temperaturas de  $(60-80)^\circ C$  y presiones cercanas a 1atm, son muy seguras de operar y tienen eficiencias entre 50-60% [6]. En este tipo de celdas el catalizador de Pt se ve altamente afectado por el envenenamiento por CO, para evitar este efecto es necesario operar las celdas a altas temperaturas  $(>120^\circ C)$ , sin embargo se afecta la estabilidad estructural de la membrana de Nafion® [7]. Las membranas dopadas con materiales compuestos mejoran estabilidad térmica, la retención de agua y la conductividad de protones en estas condiciones. La mayoría de los materiales que se utilizan como dopantes del Nafion® son óxidos como son  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  [8].

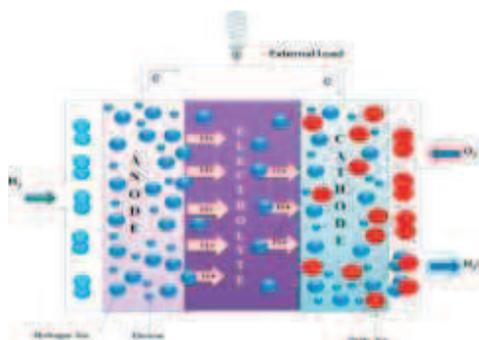


Figura 1. Esquema de los componentes de una PEMFC

En muchas investigaciones se ha sintetizado y caracterizado membranas de material compuesto de Nafion/ $TiO_2$ . Se ha obtenido resultados prometedores, en la estabilidad dimensional y más densidad de potencia de las celdas que las que usan membranas individuales Nafion®. Debido a la interacción entre los grupos ácidos de las partículas de  $TiO_2$  y el Nafion® se han obtenido buenos resultados de conducción protónica. En este aspecto es necesario establecer un porcentaje de  $TiO_2$  adecuado para tener una membrana estable y sin pérdidas en su capacidad de conducción iónica [9][10][11][12].

## Metodología

Se prepararon membranas mediante el método recast, el cual consiste en la adición del TiO<sub>2</sub> en la matriz polimérica de Nafion®, aún en disolución. Como precursores se utilizaron el Ion Power Nafion® @ 5%wt LQ-1105 y TiO<sub>2</sub> sintetizado mediante la técnica sol-gel, teniendo como precursor el  $Ti(CH_3CH_2O)_4$ . Posteriormente se deposita la membrana compuesta mediante el método del doctor-blade, para la evaporación del solvente. A cada membrana preparada se le realizó un tratamiento químico y térmico para la activación de los sitios de transporte, eliminar impurezas y favorecer la estructura cristalina del Nafion®, dándole una mejor estabilidad química y estructural.

La posterior caracterización fisicoquímica de las membranas se llevó a cabo mediante las técnicas de DRX, SEM, capacidad de retención de agua, capacidad de intercambio iónico y estabilidad dimensional.

El DRX se realizó con el difracto metro Philips (modelo PW3710) CuK $\alpha$ , con un barrido de 5 a 100°. El SEM se realizó con el microscopio de barrido electrónico Philips (modelo XL30 S FEG).

La capacidad de retención de agua se realizó mediante la inmersión de tres muestras de la membrana en agua, cada una a tres diferentes temperaturas, ambiente (TA), 80°C y 95°C. Se secaron a 80°C en vacío y se midió el peso, posteriormente se midió el peso de las muestras después de la inmersión. El cambio en porcentaje del peso se calculó mediante la ecuación 1. Donde la membrana húmeda ( $m_h$ ) y la masa de la membrana seca ( $m_s$ ).

$$\% \text{absorción de agua} = \left( \frac{m_h - m_s}{m_s} \right) * 100 \quad (1)$$

Para los cálculos de estabilidad dimensional se utiliza el mismo procedimiento que para la capacidad de retención de agua, de secado e inmersión de las membranas. Para lo cual se tomaron medidas de las muestras, tanto su espesor en diferentes puntos, largo y ancho, se obtuvo el cambio en porcentaje del volumen, espesor y cambio en área. Mediante la ecuación 2, donde ( $x_h$ ) es la dimensión húmeda, ( $x_s$ ) es la dimensión seca.

$$\% \text{cambio de dimensión} = \left( \frac{x_h - x_s}{x_s} \right) * 100 \quad (2)$$

Con base en los resultados obtenidos se evaluó la estabilidad dimensional de la membrana en diferentes temperaturas.

Con el fin de determinar la cantidad de sitios activos presentes en la membrana se realizó la prueba de intercambio iónico (IEC), en la cual se somete a una muestra de la membrana a un baño de NaCl 1M durante 2hrs, proceso por el cual los protones presentes en los sitios SOH<sub>3</sub>

pierden protones siendo reemplazados por los  $\text{Na}^+$ , los cuales forman  $\text{HCl}$ . La cantidad de  $\text{HCl}$  producido se determina por medio de una titulación ácido-base con  $\text{NaOH}$  0.01M con ayuda del Metrohm Tritino. La valoración se determina por medio de la ecuación 6. Donde  $V_{\text{NaOH}}$  es el volumen de  $\text{NaOH}$  gastado en la valoración,  $[\text{NaOH}]$  tiene un valor de 0.01M,  $m_s$  es la masa de la muestra de membrana seca.

$$EC \text{ me } q/g \text{ SO}_3\text{H} = \frac{V_{\text{NaOH}} * [\text{NaOH}]}{m_{\text{dry}}} \quad (3)$$

## Resultados

De acuerdo a lo observado por los perfiles de DRX, se observa la presencia de la fase anatasa en el  $\text{TiO}_2$  sintetizado en el laboratorio, ya que se observan los picos característicos de dicha fase en los ángulos de  $28^\circ$ ,  $45^\circ$  y  $58^\circ$   $2\theta$ , de igual manera con el uso de la ecuación de Sherer se calculó el tamaño de partícula, el cual es de aproximadamente 89nm. Como se muestra en la Figura 2. Para el caso de las membranas sintetizadas se puede observar el pico característico del  $\text{TiO}_2$  en el ángulo  $28^\circ$   $2\theta$ , así como la presencia de la fase cristalina del Nafion® y la zona de la parte amorfa de la región de  $40^\circ$ . Se observa en la Figura 3 la comparación de los perfiles de DRX para las tres membranas obtenidas. Lo que demuestra que se obtuvieron membranas con una adecuada inserción del  $\text{TiO}_2$  dentro de su estructura polimérica.

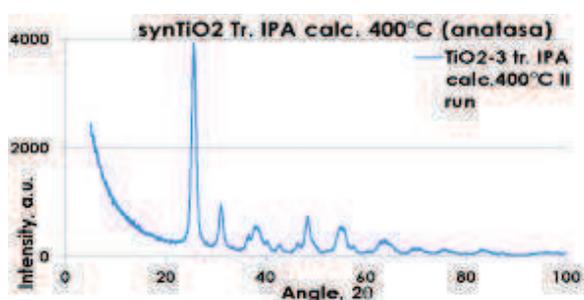


Figura 2. Perfil de DRX del  $\text{TiO}_2$  sintetizado

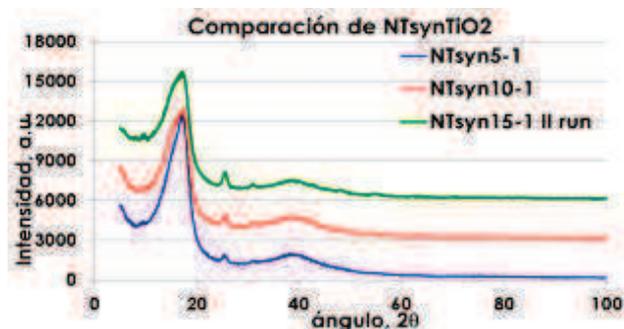


Figura 3. Perfiles de DRX de las membranas preparadas con  $\text{TiO}_2$

Las imágenes del SEM obtenidas muestran en la Figura 4 el polvo de  $\text{TiO}_2$  obtenido, en el cual se pueden observar partículas en el orden de los 90nm, lo que confirma el cálculo realizado con los datos obtenidos del DRX. Se observan diferencias en la dispersión de las partículas en su estructura, mostradas en las figuras 4, 5, 6 y 7. Se observan aglomeraciones en la membrana de 15% peso, mientras que la membrana con 10% peso presenta una adecuada dispersión del óxido en su estructura.

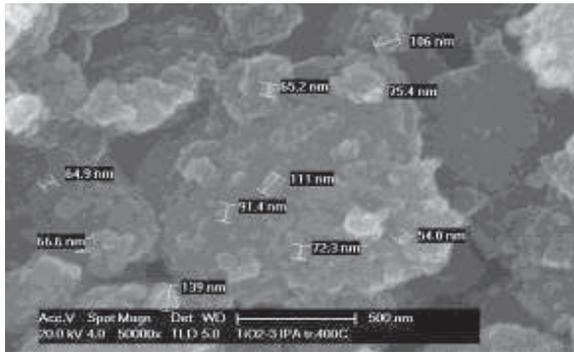


Figura 4. MEB del polvo de TiO<sub>2</sub> sintetizado

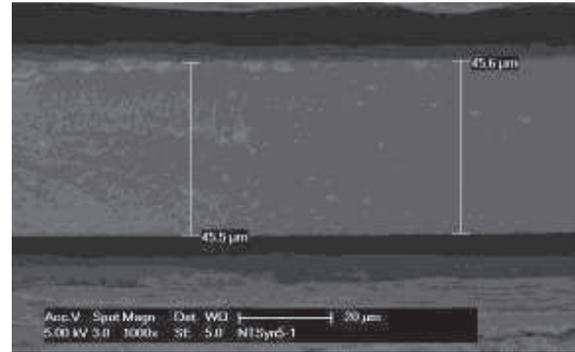


Figura 5 MEB de la membrana NTiO<sub>2</sub>syn5-1

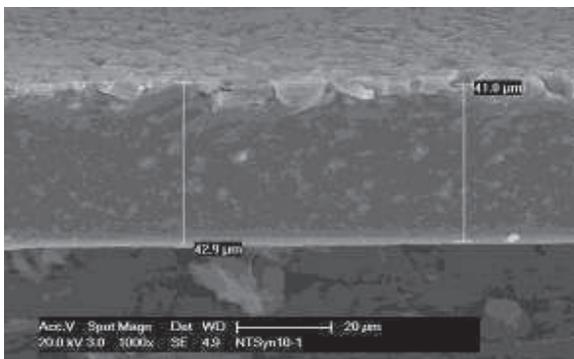


Figura 6 MEB de la membrana NTiO<sub>2</sub>syn10-1

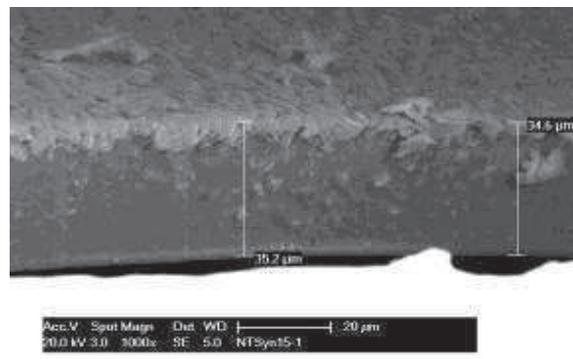


Figura 7 MEB de la membrana NTiO<sub>2</sub>syn15-1

Los resultados obtenidos de la capacidad de retención de agua, nos brindan información aproximada de la capacidad que puede tener la membrana para la conducción protónica, debido al papel que juega el agua en el proceso, se busca que la membrana tenga una buena retención de agua, la membrana que mostró un mejor comportamiento fue la NTiO<sub>2</sub>syn15-1, 15% peso, posiblemente debido a las propiedades higroscópicas del TiO<sub>2</sub>, como se muestra en la figura 8. Para las pruebas de estabilidad dimensional los resultados se muestran en la figura 9, la cual muestra una comparativa de los cambios en porcentaje de las membranas de acuerdo a la temperatura. Es importante que exista un bajo cambio en el porcentaje de dimensión debido a que al estar en contacto con los electrodos, la membrana debe ofrecer un buen aislamiento eléctrico y de transporte de especies químicas, así como ofrecer un buen soporte para la capa catalítica y de difusión. En este aspecto la membrana NTiO<sub>2</sub>syn10-1, 10% peso, es la que mejores resultados obtuvo, al mantener bajos cambios a lo largo de las diferentes temperaturas. Con respecto a la diferencia entre membrana de referencia y las membranas compuestas se observa una notoria mejoría de la estabilidad dimensional que le brinda el TiO<sub>2</sub> como dopante, no siendo del todo notorio una mejoría en la capacidad de retención de agua.



Figura 8 Gráfica de capacidad de retención de las tres muestras



Figura 9 Gráfica de cambio de volumen a diferentes temperaturas

En la capacidad de intercambio iónico se obtuvieron los efectos que tienen las partículas de  $TiO_2$  sobre los sitios activos del Nafion®, al ser insertadas las partículas ocupan dichos lugares. Se observa que conforme se aumenta la cantidad de partículas de óxido se tiene una disminución de la capacidad de intercambio iónico. En comparación con la membrana de referencia se tiene la menor pérdida en las membranas con óxido al 5% y 10%. Se busca que la membrana conserve un valor cercano a 1, como es el caso de la membrana de referencia.

Tabla 1 Capacidad de intercambio iónico de todas las membranas preparadas

membrana	IEC <sub>m</sub> (me q/g $SO_3H$ )
N50	1.06
NTiO2syn5-1	0.96
NTiO2syn10-1	0.95
NTiO2syn15-1	0.90

## Conclusiones

Se determinó que se realizó una síntesis del  $TiO_2$  fase anatasa correcta, con base en los datos del DRX, así como un tamaño de partícula adecuado para ser considerado en el orden de las nanopartículas. La dispersión de las partículas en la estructura polimérica de la membrana se observan sin aglomeraciones hasta un porcentaje menor del 15% peso. Dados los resultados de estabilidad dimensional, la membrana que mostró mejores respuestas a la absorción de agua y poca variación de su tamaño fue la membrana con 10% de  $TiO_2$  en peso. Contrastando estos resultados con los obtenidos en la caracterización de la capacidad de intercambio iónico, las

membranas con 5% y 10% de TiO<sub>2</sub> en peso son las mejores. Se requiere realizar las caracterizaciones electroquímicas para determinar si la membrana con 10%wt es la mejor alternativa, como lo han demostrado las caracterizaciones fisicoquímicas.

## Bibliografía

- [1] Grubb, M. (1997). Technologies, energy systems and the timing of CO<sub>2</sub> emissions abatement. *Energy Pol*, 25(2), 159-172.
- [2] Connolly, D., Lund, H., & Mathiesen, B. (2016). Smart Energy Europe: The technical and economic impact of one potential 100% renewable energy scenario for the European Union. *Renew Sust Energ Rev*, 60, 1634-1653.
- [3] Caprile, L., Passalacqua, B., & Torazza, A. (2011). Carbon capture: Energy wasting technologies or the MCFCs challenge?. *Int J Hydrogen Energ*, 36(16), 10269-10277.
- [4] Kamel, B. & Dolf, G. (2009). Energy technology modelling of major carbon abatement options. *Energy Procedia*, 1(1), 4297-4306.
- [5] Bauen, A. (2003). Fuel cells for distributed generation in developing countries—an analysis. *Int J Hydrogen Energ*, 28(7), 695-701.
- [6] Raza, R., Akram, N., Javed, M., Rafique, A., Ullah, K., & Ali, A. et al. (2016). Fuel cell technology for sustainable development in Pakistan – An over-view. *Renew Sust Energ Rev*, 53, 450-461.
- [7] Bakangura, E., Wu, L., Ge, L., Yang, Z., & Xu, T. (2016). Mixed matrix proton exchange membranes for fuel cells: State of the art and perspectives. *Prog Polym Sci*, 57, 103-152.
- [8] Zhang, H. & Shen, P. (2012). Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells. *Chem Rev*, 112(5), 2780-2832.
- [9] Matos, B., Santiago, E., Rey, J., Ferlauto, A., Traversa, E., Linardi, M., & Fonseca, F. (2011). Nafion-based composite electrolytes for proton exchange membrane fuel cells operating above 120°C with titania nanoparticles and nanotubes as fillers. *J Power Sources*, 196(3), 1061-1068.
- [10] Alvarez, A., Guzmán, C., Carbone, A., Saccà, A., Gatto, I., & Pedicini, R. et al. (2011). Composite membranes based on micro and mesostructured silica: A comparison of physicochemical and transport properties. *J Power Sources*, 196(13), 5394-5401.
- [11] Serguei N. Lvov, Mark V. Fedkin, Elena Chalkova, and Michael, B. Pague, Composite Membrane-Based PEMFCs for Operating at Elevated Temperature and Reduced Relative Humidity, Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 2004, 49(2), 607.
- [12] Ye, G., Li, K., Xiao, C., Chen, W., Zhang, H., & Pan, M. (2010). Nafion®-titania nanocomposite proton exchange membranes. *J Appl Polym Sci*, 120(2), 1186-1192.

# ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE ELECTRODOS CATÓDICOS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE

*Oswaldo Celedón Rochín, Beatriz Ruiz Camacho*

*Departamento de Ingeniería Química, DCNE - Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, Guanajuato, Gto.,  
36050, México.  
osvaldoocr\_rochin@hotmail.es*

## Resumen

En la última década, se ha dado mucho enfoque en la investigación sobre el uso de celdas de combustible como sistema alternativo de generación de energía, esto para darle una posible solución al problema del agotamiento de los combustibles fósiles y aunado a ello resolver problemas de contaminación ambiental. Una pila de combustible es un generador electroquímico que produce energía eléctrica a partir de la oxidación de un combustible y la reducción del oxígeno en presencia de un electrocatalizador a base de Pt/C. De las dos reacciones electroquímicas, la reacción de reducción es de varios órdenes de magnitud más lenta que la reacción de oxidación. Ante este escenario, este trabajo se enfocó a desarrollar y probar materiales a base de Pt/óxido-C para ser utilizados como nuevos cátodos. Para ello, los materiales de investigación se sintetizaron químicamente mediante fotoquímica, se caracterizaron mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión. Además se evaluaron mediante voltametría cíclica, voltametría lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica. Se analizó el catalizador sintetizado, utilizando óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) combinado con carbón vulcan como soporte ( $\text{Pt/SnO}_2\text{-C}$ ). El material se probó en un medio electrolítico ácido, y se estudió su tolerancia a la presencia de metanol, para determinar su tolerancia al metanol y posibilidad de uso en celdas de metanol directo (DMFC). Los resultados se compararon con un material comercial (Pt/C Eteck) probado a las mismas condiciones. Los resultados obtenidos, indican que los materiales tienen un tamaño nanométrico y una estructura cristalina cúbica centrada en las caras. Estos, presentan actividad catalítica para ser utilizados como cátodos en celdas de baja temperatura (PEMFC y DMFC).

**Palabras clave:** *celda de combustible, reacción de reducción de oxígeno, electrocatalizador, impedancia electroquímica.*

## Introducción

Actualmente, las pilas de combustible sobresalen como uno de los principales generadores de energía limpia en un futuro inmediato, pero su utilización está limitada por su costo y tiempo de vida útil.

Uno de los componentes principales de la pila de combustible son los electrodos integrados por un metal noble disperso en un soporte (carbón). Las propiedades del soporte se ven acentuadas por las condiciones de operación que se tiene, actualmente se están investigando síntesis que mejoren la interacción metal-soporte y así aumentar el tiempo de vida de la pila de combustible. Por lo tanto, es indispensable contar con mejores electrocatalizadores capaces de reducir el oxígeno a mayor velocidad, de forma selectiva, eficiente y estable, además de ser económicamente viable.

De un modo general, las celdas están integradas por tres elementos: dos electrodos (ánodo y cátodo) y un electrolito. En el ánodo se produce la reacción de oxidación del combustible, generando electrones y protones. Los protones formados se difunden hacia el cátodo a través del electrolito, mientras que los electrones siguen un circuito externo. En el cátodo, la reacción de reducción del oxígeno tiene lugar por una combinación entre el oxígeno y los electrones y protones producidos en el ánodo. El electrolito es el medio de transporte de los protones de un electrodo al otro y sirve de separador entre los reactivos anódicos y catódicos.

Una de sus principales características es que presenta alta eficiencia comparada con un motor de combustión interna, ya que el proceso de una celda de combustible no está limitado por el ciclo de Carnot. Por lo cual, se consideran sistemas de producción de energía con aplicaciones estacionarias y portátiles que pueden contribuir a resolver los problemas de contaminación [1-2]. En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron s electrodos a base de Pt/SnO<sub>2</sub>-C para ser utilizados como cátodos de celdas de combustibles, para ello se utilizó la técnica de electrodo rotatorio para analizar la actividad catalítica para llevar a cabo la reducción del oxígeno y se analizó mediante impedancia electroquímica el mecanismo de la reducción del oxígeno en función del potencial aplicado.

## **Metodología**

### *Material y equipo*

Como precursores del Pt/SnO<sub>2</sub>-C se utilizó H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> e isopropóxido de estaño. Como electrolitos se utilizó H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y CH<sub>3</sub>OH. Todos los reactivos fueron marca Sigma-Aldrich. El sistema electroquímico se saturó con Nitrógeno e Hidrógeno (Infra), utilizando un Potenciostato-Galvanostato INTERFACE 1000T marca GAMRY acoplado a un Rotor RDE710 marca GAMRY.

### *Síntesis del Pt/SnO<sub>2</sub>-C*

La síntesis del Pt/SnO<sub>2</sub>-C se sintetizó por el método fotoquímico [3-4].

### Caracterización física

Los materiales se caracterización mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y Espectroscopia elemental dispersa (EDS).

### Caracterización electroquímica

Los materiales se caracterizaron mediante voltametría cíclica, voltametría lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica. Los medios electrolíticos fueron  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M y  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{OH}$  0.5 M. Los estudios electroquímicos se realizaron en una celda electroquímica de 100 mL con doble pared a temperatura ambiente. El electrodo utilizado en este estudio fue un electrodo comercial RDE0008 de carbón vítreo con un diámetro de 5mm (área superficial geométrica de  $0.196 \text{ cm}^2$ ) rodeado de un cilindro Nylamid como soporte del electrodo. Como contra-electrodo se utilizó un alambre de platino. El electrodo de referencia es un electrodo que tiene un potencial de equilibrio estable y conocido (0.242 V) (Calomel Saturado (ECS)  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{(\text{sat.})}$ ). La preparación de la tinta electrocatalítica, se llevó a cabo con 1.0 mg de catalizador, 25  $\mu\text{L}$  de Nafión y 125  $\mu\text{L}$  de agua destilada, esta mezcla se colocó en el ultrasonido por 1 h. Posteriormente, 13  $\mu\text{L}$  de la tinta electrocatalítica se depositó sobre la superficie del electrodo de trabajo. La voltametría cíclica (VC) se realizó en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  durante 20 ciclos. En una ventana de potencial de 0.05 a 1.2 V/NHE. La voltametría lineal (VL) se realizó en atmósfera de oxígeno a una velocidad de barrido de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  a 200, 400, 900, 1600, 2500 rpm. Para realizar la prueba de impedancia electroquímica (EIS) se variaron los potenciales de estudio a  $E_1=0.2$ ,  $E_2=0.4$ ,  $E_3=0.6$ ,  $E_4=0.8$ ,  $E_5=0.9$  (V/NHE) rotando el electrodo a 1000 rpm en un rango de frecuencia de 0.01 a 20 KHz, una atmósfera de oxígeno y un medio electrolítico de  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{OH}$  0.5 M [5].

## Resultados

En la Fig. 1 se muestran los resultados de a) DRX y b) TEM del catalizador  $\text{Pt}/\text{SnO}_2\text{-C}$ , en donde se observa que el catalizador sintetizado presenta una estructura cristalina centrada en la caras, correspondiente al Pt. La imagen TEM indica una baja dispersión del catalizador en el sustrato.

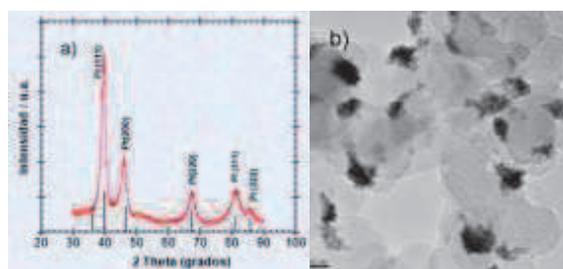
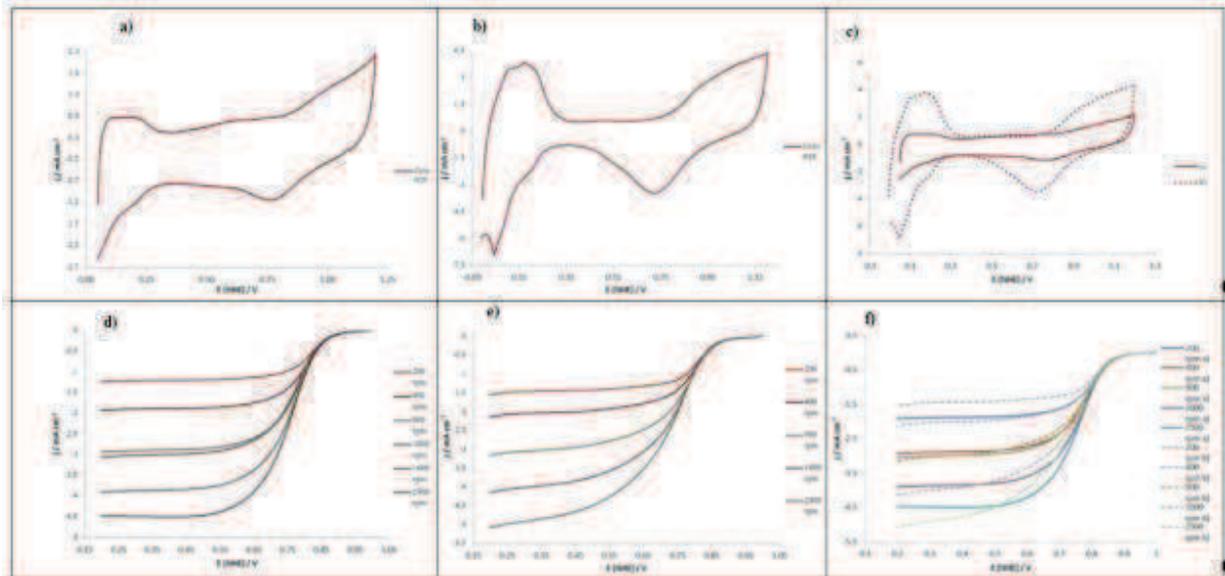


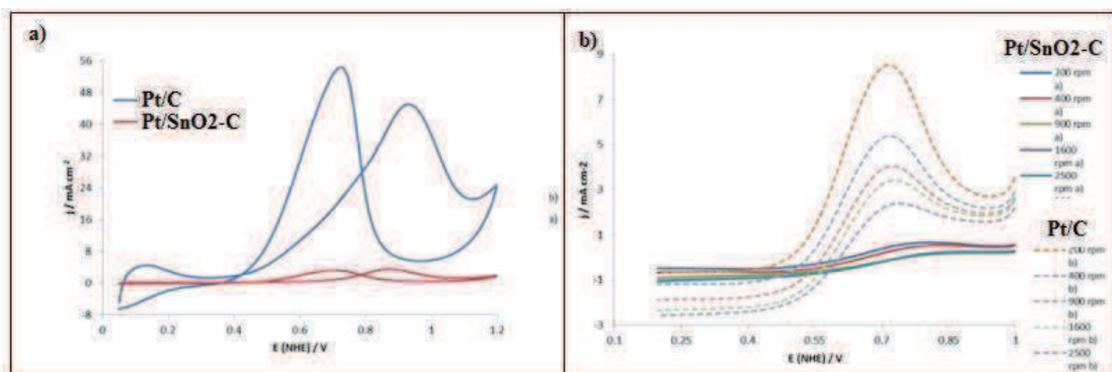
Figura 1. Resultados de a) DRX y b) TEM del catalizador  $\text{Pt}/\text{SnO}_2\text{-C}$

En la Fig. 2, se muestran la voltametría cíclica y voltametría lineal del (a,d) Pt-SnO<sub>2</sub>-C y (b,e) Pt/C y su respectiva comparación (c,f) para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en medio ácido. En el gráfico de VC (Fig. 2c) se observa que el material sintetizado presenta una respuesta electroquímica similar al catalizador comercial. En la curva de VL (Fig. 2f) se obtuvo que el material sintetizado presenta la misma actividad catalítica al analizar la región cinética de la curva en la región entre 1.0 y 0.8 V/NHE.



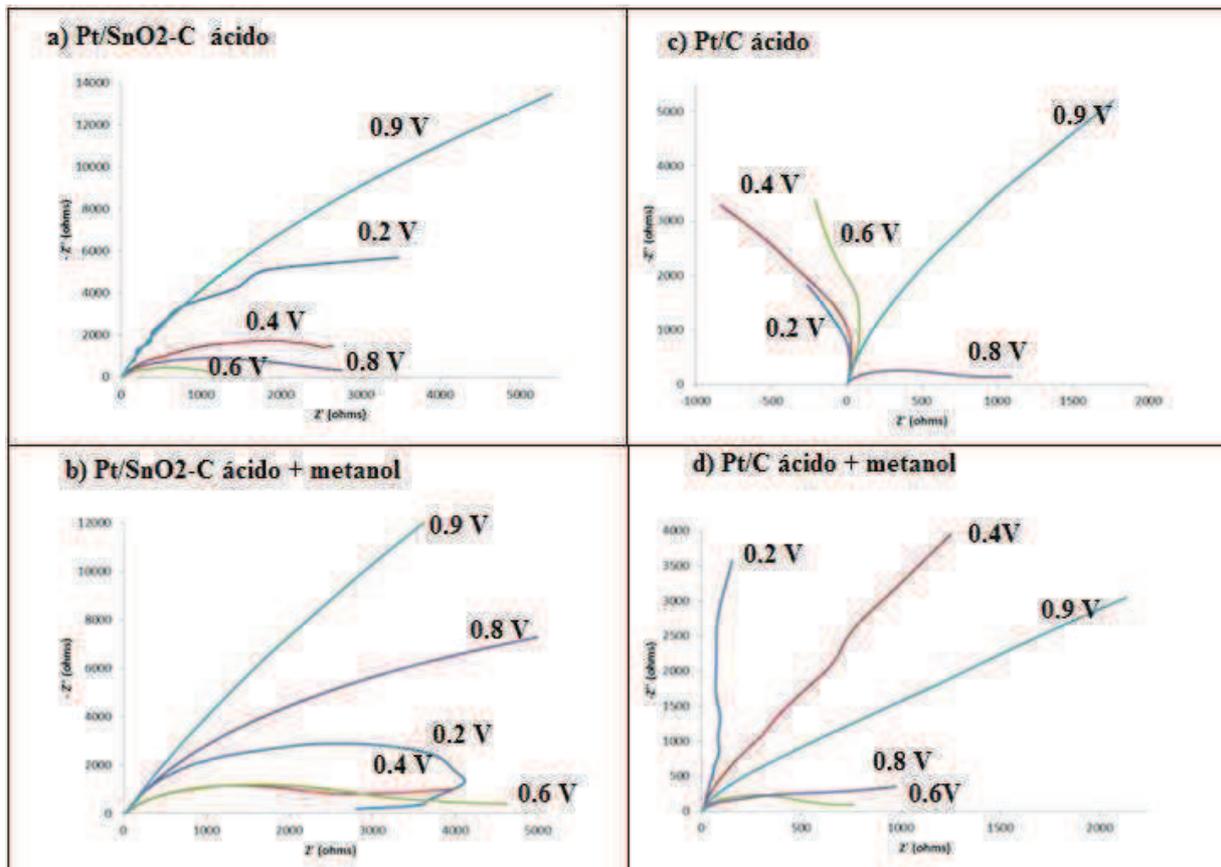
**Figura 2.** Voltametría cíclica y voltametría lineal del (a, d) Pt-SnO<sub>2</sub>-C y (b, e) Pt/C y su respectiva comparación (c, f) para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en medio ácido.

En la Fig. 3, se presenta la respuesta electroquímica de a) VC y b) VL de los materiales de estudio un medio electrolítico, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CH<sub>3</sub>OH 0.5 M, para analizar la tolerancia al metanol para aplicaciones en celdas de metanol directo. Se observa que el catalizador sintetizado presenta mayor tolerancia a la presencia del metanol, debido a que el catalizador comercial presenta un pico intenso de oxidación y electro-oxidación en la Fig. 3-a, mientras que en la prueba de VL (Fig. 3-b) se observa un sobre-potencial mayor para llevar a cabo la reducción de oxígeno en comparación con la muestra sintetizada.



**Figura 3.** Reacción de reducción de oxígeno en medio ácido + metanol (Estudio de tolerancia al metanol, para aplicaciones en celdas de metanol, DMFC).

En la Fig. 4 se presentan los gráficos de Nyquist para ambos materiales de estudio en dos medios electrolíticos  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M (a, c) y  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{OH}$  0.5 M (b, d), obtenido a diferentes potenciales de análisis. A partir de los gráficos de Nyquist se puede determinar la resistencia de nuestro sistema electroquímico para acoplarlos a un circuito eléctrico. De manera resumida podemos observar que el material sintetizado presenta mayor resistencia en los diferentes potenciales comparado con el catalizador comercial. Cuando se tiene un medio electrolítico que contiene impurezas de metanol, la resistencia se incrementa en ambos materiales.



**Figura 4.** Gráfico de Nyquist del mecanismo de la RRO mediante espectroscopia de impedancia (EIS) a diferentes potenciales  $E_1=0.2$ ,  $E_2=0.4$ ,  $E_3=0.6$ ,  $E_4=0.8$ ,  $E_5=0.9$  (V/NHE) en ácido y ácido + metanol ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{OH}$  0.5 M).

## Conclusiones

Se logró sintetizar catalizadores nanoestructurados de  $\text{Pt}/\text{SnO}_2\text{-C}$  mediante el método fotoquímico. Se confirma la presencia de  $\text{Pt}$  *fcc* mediante XRD. Los resultados de caracterización electroquímica indican que el material sintetizado en medio ácido presenta la misma actividad catalítica para la RRO que el catalizador comercial. El  $\text{Pt}/\text{SnO}_2\text{-C}$  presenta mayor tolerancia al metanol comparada con el catalizador comercial, por lo cual puede ser utilizado en una celda

DMFC. Los resultados de EIS indican que la presencia de un óxido-semiconductor incrementa la resistencia a la transferencia de electrones.

### **Agradecimientos**

Los autores de este trabajo agradecen a la Universidad de Guanajuato por el uso de sus instalaciones y al PRODEP por haber otorgado un apoyo económico durante el desarrollo del proyecto.

### **Bibliografía**

- [1] Barbir F., (2005)“*PEM Fuel Cells: Theory and Practice*”, Elsevier Academic Press, Amsterdam.
- [2] Vielstich W., Lamm A. and Gasteiger H. A. (2003), “*Handbook of Fuel Cells- Fundamentals Technology and Applications*”, vol. 3-4.
- [3] Martínez González J. H., (2013), “*Evaluación electroquímica de catalizadores de Pt/óxido-C para su aplicación en celdas de combustible de baja temperatura*”, Tesis de Licenciatura, Universidad Politécnica de Guanajuato, Guanajuato, México.
- [4] Ruiz Camacho B., Morais C., Valenzuela M. A., N. Vante Alonso, (2013)“*Enhancing Oxygen Reduction Reaction Activity and Stability of Platinum via Oxide-Carbon Composites*”, *Catalysis Today*, 202, 36-46.
- [5] Ruiz Camacho B., Martínez Álvarez O., Rodríguez Santoyo H. H., López Pérez P. A., Fuentes Ramírez R.,(2015) *Electrochem. Comm.* 61, 5.

# ESTUDIO DE PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN LA POLIMERIZACIÓN DEL ESTIRENO POR EL PROCESO DE SUSPENSIÓN

Rivera Granados Laura Edith<sup>a</sup>, Matehuala Montelongo José Roberto<sup>a</sup>, Hernández Escoto Héctor<sup>a</sup>, Contreras López David<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*División de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato. Campus Guanajuato. Noria Alta S/N. Guanajuato, Gto 36050, México. [laurgriv@gmail.com](mailto:laurgriv@gmail.com).*

## Resumen

Se desarrolló y analizó la síntesis de poliestireno vía radicales libres convencional (FRP) en suspensión. Durante la polimerización del monómero de estireno, se variaron diversos parámetros como la temperatura, velocidad de agitación y concentración del agente estabilizante (en este caso alcohol polivinílico PVA) con los cuales se obtuvieron partículas esféricas de tamaño y forma relativamente uniforme. Esto tiene una potencial aplicación en la obtención de polímeros para procesos específicos de manufactura que involucran plásticos; por ejemplo en procesos de moldeo por inyección de plástico, de extrusión y de soplado entre otros casos. Esto con el fin de obtener una formulación y predicción de tamaño de perla polimérica debido que en la actualidad esta polimerización dentro del ámbito industrial se sigue manteniendo en un enfoque de prueba y error.

Una vez obtenido el material polimérico en forma de pequeñas partículas o bien en forma de perlas se establecieron las mejores condiciones de operación y se realizó la caracterización del material por medio de las siguientes técnicas: Viscosimetría, Gravimetría, Distribución granulométrica.

Siguiendo la metodología establecida se obtuvieron porcentajes de conversión arriba del 80%. Se observó que la influencia de la velocidad de agitación (magnética), la temperatura y la cantidad de agente estabilizante (PVA) dio como resultado una tendencia a tres tamaños de material polimérico: 2.5mm a 300rpm, 0.85 a 500rpm y 0.5mm a 800rpm

**Palabras clave:** *Estireno, polimerización por suspensión, radicales libres (FRP), alcohol polivinílico (PVA).*

## Introducción

La polimerización es un proceso químico mediante el cual se obtienen los materiales poliméricos. Las reacciones de polimerización se pueden clasificar de modo siguiente:

**Polimerización por condensación:** donde el monómero se pierde cuando esta pasa a formar parte del polímero; en este tipo de polimerización aparecen subproductos en forma de moléculas sencillas como el H<sub>2</sub>O o HCl.

***Polimerización por adición:*** en la que ocurre un mecanismo de formación de cadenas a través de la adición de monómeros activados, que según la naturaleza del centro activo, pueden clasificarse por: radicales libres e iónicas. Generalmente no se generan subproductos. En el presente proyecto, nos enfocaremos a la polimerización por radicales libres.

### ***Polimerización por radicales libres***

La polimerización vía radicales libres convencionales (FRP) es industrialmente el método más extendido para producir material polimérico como son plásticos, gomas y fibras [1]. Aproximadamente el 50% de todos los materiales poliméricos son producidos por esta técnica de polimerización por adición. En comparación con las técnicas de polimerización iónica, los procesos de radicales libres ofrecen la ventaja de ser aplicables a una variedad de monómeros vinílicos por ser fáciles de manejar experimentalmente. Las técnicas por radicales libres tienen condiciones estándar y no son exigentes como otros mecanismos de adición con respecto a la pureza de los reactivos, por lo tanto la FRP puede ser utilizada en polimerización por emulsión, suspensión, solución y masa. La polimerización radicalica es posible llegar a efectuarla a temperaturas menores a 100°C [2].

Los principales inconvenientes con la FRP están relacionados con la falta de control sobre la estructura del polímero, debido a la rápida iniciación, propagación y posterior transferencia o terminación.

### ***Polimerización en Suspensión***

El termoplástico más importante producido por polimerización en suspensión es el poliestireno [3].

En la polimerización en suspensión se desea fuertemente la producción de perlas de polímero de tamaño uniforme. Para este proceso se considera necesario hacer que todas las gotas experimenten el mismo comportamiento de dispersión a lo largo de la reacción [4].

La polimerización en suspensión se describe como un proceso en el que el monómero es relativamente insoluble en agua y es dispersado en formas de gotitas de líquido con un estabilizador estérico y una rigurosa agitación que se mantienen durante la polimerización para producir partículas de polímero como una fase sólida dispersa [5], lo que quiere decir que la polimerización en suspensión es un proceso heterogéneo en el que el sistema de dos fases es inestable, en el sentido que, no se mantiene la polimerización en ausencia de agitación. Tanto el monómero, como el polímero formado son prácticamente insolubles en el medio de dispersión (agua).

Por lo tanto, el tamaño de las gotas queda determinado por la velocidad de agitación, por la concentración de agente estabilizante, por la temperatura y por la viscosidad de ambas fases.

En la polimerización de estireno la distribución de tamaño de partículas es un importante parámetro de calidad. Este parámetro particularmente importa para el poliestireno expandido ya que en este caso las distribuciones varían entre 0.3 y 0.5mm. [6].

Los tamaños adecuados de caracterización de partícula y control de polimerización heterogénea son importantes por muchas razones [7]:

- La producción de fracciones de partícula pequeña puede dar lugar a enormes pérdidas durante su tratamiento.
- La distribución de tamaño es una propiedad de gran importancia dado que afecta su formulación, su procesabilidad y su uso final del material (propiedades reológicas, mecánicas y físicas) cuando se utilizan en adhesivos, recubrimientos, pinturas o tintas. [8].
- El conocimiento preciso de la distribución de tamaño de partícula no solo para caracterizar el producto final, sino también para entender e interpretar los mecanismos fisicoquímicos que tienen lugar en los procesos de polimerización y para diseñar políticas de control de las polimerizaciones [8].

## **Metodología**

Debido a que los principales inconvenientes de una polimerización por radicales libres está relacionada con el control de tamaño homogéneo de partícula y además esta técnica de polimerización es mayormente aplicada industrialmente por suspensión. Se decidió estudiar esta problemática enfocada en algunas de las características representativas de la técnica en suspensión, proponiendo un diseño de experimentos en donde se manipularon tres factores que influyen directamente en la formación del producto final; considerando las siguientes variables: velocidad de agitación (800, 500 y 300) y concentración de agente estabilizante (0.001, 0.03, 0.05, 0.1, 0.5 y 1). Dicha manipulación tiene el fin de generar una formulación y predicción de tamaño de la perla polimérica final debido que en la actualidad esta polimerización dentro del ámbito industrial se sigue manteniendo en un enfoque de semiempírico carente de bases científicas [9].

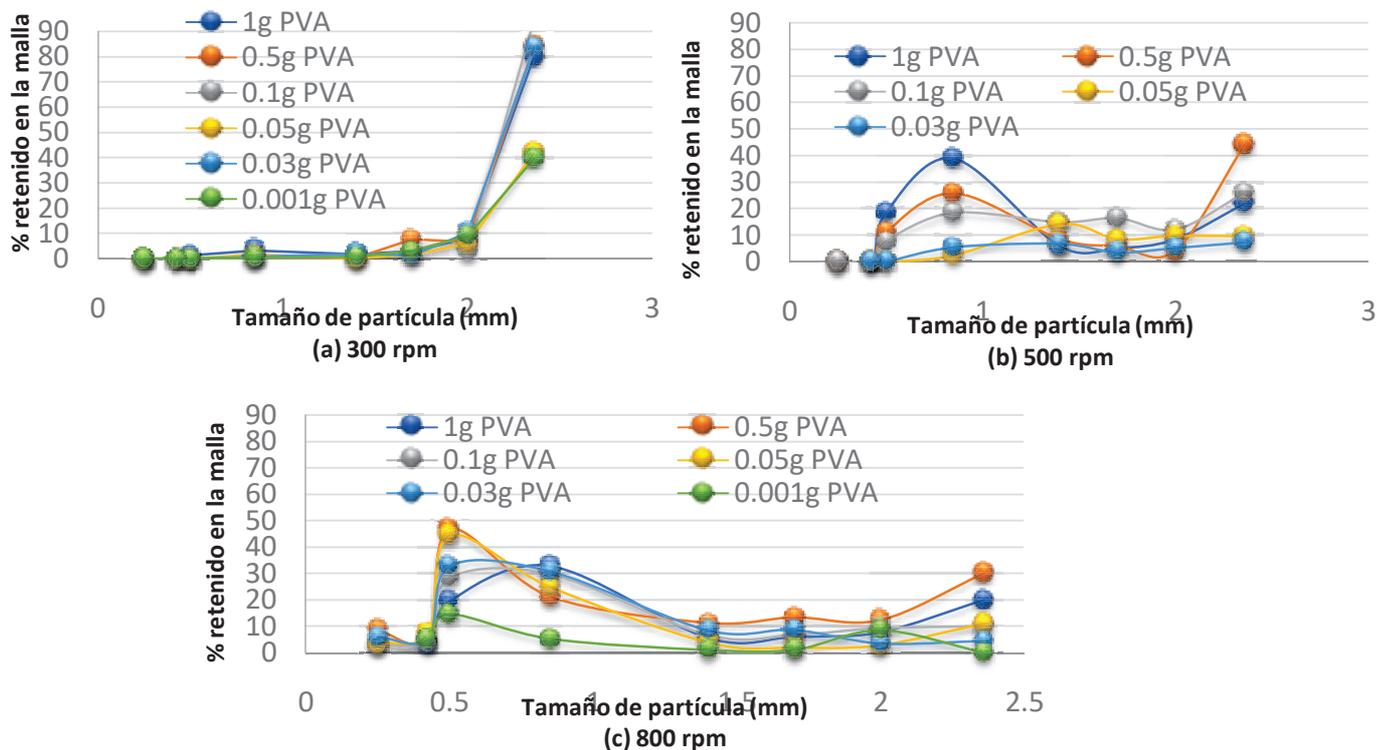
La Figura 1 muestra el diseño experimental. Se utiliza un reactor de tanque agitado en la que se usa como fase continua agua y como fase dispersa al estireno lavado; esta reacción se somete a una rigurosa agitación durante aproximadamente 120min a  $85 \pm ^\circ\text{C}$  hasta obtener partículas sólidas (perlas) de polímero. Las perlas se separan por simple filtración; para purificar se realizaron lavados con etanol y agua (2 lavados); posteriormente se secaron las perlas a temperatura ambiente hasta lograr obtener un peso constante de la muestra. El material polimérico se caracterizó por técnicas de gravimetría, granulometría, viscosimetría y densidad. Para visualizar el desempeño de la polimerización, se puso atención en el tamaño de perla,



**Figura 1** Montaje general. Polimerización en Suspensión

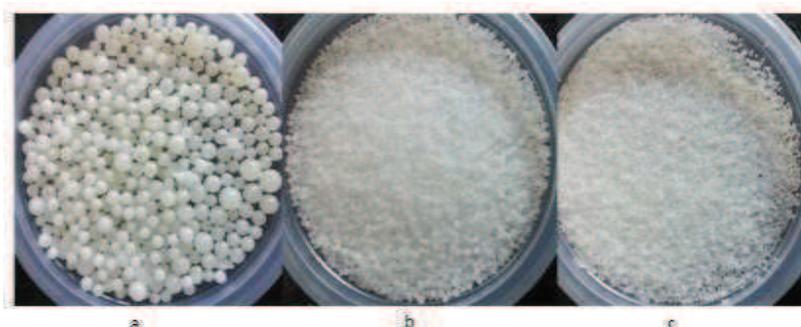
### Resultados

En la Figura 2 se observa la influencia que llega a tener la velocidad de agitación en el sistema de polimerización en suspensión. Según las gráficas granulométricas hay cierta tendencia de tamaño relacionado con la velocidad de agitación: 300 rpm se obtiene un tamaño de partícula de 2.35 mm (a), a 500 rpm un tamaño de 0.85 mm (b), y a 800 rpm a 0.5 mm (c).



**Figura 2** Análisis granulométrico.

Los tamaños representativos se muestran a continuación: Figura 3



**Figura 3** Tamaños representativos de la polimerización en suspensión. a) 2.35mm (malla 8), b) 0.85mm (malla20), c) 0.5mm (malla35)

## Conclusiones

Se sintetizó poliestireno por medio de una polimerización en suspensión vía radicales libres, obteniendo un material polimérico en forma de perla de tamaño relativamente uniforme. La velocidad de agitación, tipo de agitación (mecánica o magnética), tamaño de agitador y el agente de suspensión son los parámetros que tienen mayor efecto sobre el tamaño y la distribución de partícula.

Los tamaños de polímero obtenidos son: 2.36mm, 0.85mm, 0.5mm. En este trabajo a una velocidad de agitación de 300 rpm se obtienen los porcentajes de rendimiento más altos; entre el 80 al 90 %.

## Bibliografía

- [1] Coessens, V., Pintauer, T. y Matyjaszewski, K. 2001. "Functional polymers by atom transfer radical polymerization. Progress" *Polymer Science*, 26 (3) :333-377.
- [2] Matyjaszewski, K, y Davis, T. P. 2002. Handbook of Radical Polymerization. Wiley.
- [3] Kotoulas, C. y Kiparissides, C. 2006. "A generalized population balance model for the prediction of particle size distribution in suspension polymerization reactors" *Chemical Engineering Science*, 61 (2) 332-346.
- [4] Tanaka, M. e Izumi, T. 1994 "Application of stirred tank reactor with draft tube to suspension polymerization of styrene". Journal of Chemical Engineering of Japan.
- [5] Vivaldo-Lima, E; Wood. P.E; Hamielec, A. y Pendlidis, A. 1997. "An Updated Review on Suspension Polymerization" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39 (6) 2085-2090.
- [6] Erbay, E; Bilgic; Karali, E. y Savasci, O.T. 2006. "Polystyrene Suspension Polymerization: The Effect of Polymerization Parameters on Particle Size and Distribution. Polymer-Plastics" *Technology and Engineering*, 31 (7-8) 589-605.

- [7] Santos, A.F; Lima, E. L; y Pinto, J.C. 1997 “Control and design of average particle size in styrene suspension polymerizations using NIRS”. *Journal of Applied Polymer Science*, 77 (2):453-462.
- [8] Gacén, J; Maillo, J. y Galizia, M. 2000 “Peso molecular y constantes viscosimétricas de las fibras acrílicas” *Boletín Intexter del Instituto de Investigación Textil de Cooperación Industrial*, 1(118):45-49
- [9] Olayo, R; García, E; García-Corchi, B; Sánchez-Vázquez, L; y Álvarez, J. 1998. “Poly(vynil alcohol) as a Stabilizer in the Suspension Polymerization of Styrene: The Effect of Molecular Weight.” *J. Appl. Polym. Sci.* 67:71-77.

# CO-TRANSFORMACIÓN DE UNA MUTANTE DE *FUSARIUM OXYSPORUM* DEFICIENTE EN ACTIVIDAD NITRATO REDUCTASA CON EL ALELO SILVESTRE *AREA*<sup>+</sup> CODIFICANTE PARA UN FACTOR DE TRANSCRIPCIÓN DEL METABOLISMO DEL NITRATO.

Cindy Nayely Olivares Medina<sup>1</sup>, Ma. Isabel González Roncero<sup>2</sup>, Pamela Romo Rodríguez<sup>1</sup>, J. Félix Gutiérrez Corona<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Biología, DCNyE, Universidad de Guanajuato, México y

<sup>2</sup>Departamento de Genética, Universidad de Córdoba, España. [cindy.olivares@live.com](mailto:cindy.olivares@live.com)

## Resumen.

*Fusarium oxysporum* f. sp. *lycopersici* es un hongo fitopatógeno en cuyo ciclo de vida puede enfrentarse a cambios en los niveles de oxígeno y nutrientes. Se ha observado que *F. oxysporum* desarrolla distintos tipos de metabolismo para su supervivencia, tales como desnitrificación y fermentación del amonio, que le permiten al hongo crecer en condiciones de baja tensión de oxígeno o en anaerobiosis, respectivamente. En estos procesos, la reducción de nitrato es el paso inicial, requiriéndose para ello la actividad nitrato reductasa (NR).

En un estudio previo del grupo de trabajo, se realizó la caracterización de una mutante de *F. oxysporum* denominada nitFG, encontrándose que está afectada en el metabolismo del nitrato y en la actividad de NR.

Recientemente, en la cepa nitFG se encontraron cambios nucleotídicos en el marco de lectura del gen *areA*, cuyo producto interviene en la regulación por nitrógeno. En este trabajo, mediante co-transformación, se realizó la introducción del gen *areA*<sup>+</sup> en el genoma de la mutante nitFG y las transformantes obtenidas se caracterizaron a nivel molecular y fisiológico.

**Palabras clave:** *F. oxysporum*, nitrato reductasas, complementación.

## Introducción.

*Fusarium oxysporum* f. sp. *lycopersici* es un hongo fitopatógeno en cuyo ciclo de vida puede enfrentarse a cambios en los niveles de oxígeno y nutrientes (Fig. 1). Se ha observado que *F. oxysporum* desarrolla distintos tipos de metabolismo para su supervivencia, tales como desnitrificación y fermentación del amonio, que le permiten al hongo crecer en condiciones de baja tensión de oxígeno o en anaerobiosis, respectivamente. En estos procesos, la reducción de nitrato es el paso inicial, requiriéndose para ello la actividad nitrato reductasa (NR); además, dicha actividad NR es requerida para la vía de asimilación del nitrato en condiciones aeróbicas.

En un estudio previo del grupo de trabajo, se realizó la caracterización de una mutante de *F. oxysporum* f. sp. *lycopersici* resistente a clorato denominada *nit1*, encontrándose que está afectada en el metabolismo del nitrato y en la actividad de NR, sin cambios en el marco de lectura ni en la

expresión de los genes estructurales *nitA*, *nitB* y *nitC*, potencialmente codificantes de NR. Recientemente, en la mencionada cepa *nitFG*, también denominada nitFG se encontraron cambios nucleotídicos en el marco de lectura abierto del gen *areA* (D478G y T798S), cuyo producto interviene en la regulación por nitrógeno. En este trabajo, mediante co-transformación, se realizará la introducción del gen *areA*<sup>+</sup> en el genoma de la mutante nitFG y las transformantes obtenidas se caracterizarán a nivel molecular y fisiológico.

### **Justificación.**

La cepa mutante nitFG es incapaz de usar nitrato como fuente de nitrógeno, pero no posee alteraciones en la secuencia nucleotídica de los genes *nit1*, *nit2* o *nit3*, ni tampoco en el patrón de expresión de estos; en cambio, la referida cepa muestra mutaciones dentro del marco de lectura del gen *areA*, cuyo producto interviene en la regulación por nitrógeno. Por lo anterior, en este trabajo, mediante co-transformación, se realizará la introducción del gen *areA*<sup>+</sup> en el genoma de la mutante nitFG y las transformantes obtenidas se caracterizarán a nivel molecular y fisiológico.

### **Objetivo general.**

Introducir el gen *areA*<sup>+</sup> en el genoma de la mutante nitFG y caracterizar a nivel molecular y fisiológico los transformantes obtenidos.

### **Objetivos específicos.**

1. Realizar la complementación de la cepa mutante nitFG de *F. oxysporum* con el gen *areA*<sup>+</sup>.
2. Caracterizar a nivel molecular las cepas complementadas con el gen *areA*<sup>+</sup>.
3. Caracterizar fisiológica y bioquímicamente las cepas complementadas con el gen *areA*<sup>+</sup>

### **Metodología.**

Se realizará la co-transformación de protoplastos de la cepa nitFG con un fragmento de 6260 pb, correspondiente al gen *areA*<sup>+</sup> de la cepa silvestre de *F. oxysporum*4287, y un fragmento de 3000 pb, correspondiente al casete de resistencia a higromicina proveniente del vector pAN7. En los ensayos de co-transformación se obtendrán cepas resistentes a higromicina (Hyg<sup>r</sup>), las cuales serán caracterizadas molecular y fisiológicamente. Las transformantes obtenidas se analizarán mediante ensayos tipo Southernblot para determinar si presentan la integración del fragmento *areA*<sup>+</sup> empleado en la co-transformación. Con el fin de verificar la presencia del alelo silvestre *areA*<sup>+</sup> en las cepas transformantes, se realizará la secuenciación del gen *areA* en dichas cepas. Una vez que se establezca molecularmente que las cepas complementantes contienen el alelo silvestre *areA*<sup>+</sup>, además del alelo mutante *areA*<sup>-</sup>, se determinarán las características fisiológicas de dichas cepas en comparación con la cepa silvestre 4287 y la mutante nitFG. Para lo anterior, se analizará el crecimiento en medio sólido en diferentes condiciones de cultivo, variando la fuente de nitrógeno empleada. También, se realizarán ensayos de crecimiento de las mismas cepas en

medio líquido bajo condiciones aeróbicas y anaeróbicas, empleando diferentes fuentes de nitrógeno.

## Resultados.

Complementación de la cepa mutante nitFG de *F. oxysporum* con el gen *areA*<sup>+</sup>.

En trabajo previo, se secuenció en la cepa nitFG el marco de lectura abierto del gen *areA* y se encontraron dos cambios nucleotídicos puntuales en dicha secuencia, que predicen cambios de aminoácidos en la proteína codificada (D478G y T798S). Debido a lo anterior, fue de interés realizar la complementación de la cepa mutante nitFG con el gen *areA*<sup>+</sup> de *F. oxysporum*, para determinar si dicha mutación explica el fenotipo alterado de la cepa nitFG. Para lo anterior, se realizó la co-transformación de protoplastos de la cepa nitFG con un fragmento de 6260 pb, correspondiente al gen *areA*<sup>+</sup> de la cepa silvestre de *F. oxysporum* 4287, y un fragmento de 3000 pb, correspondiente al casete de resistencia a higromicina proveniente del vector pAN7 (Fig. 2)

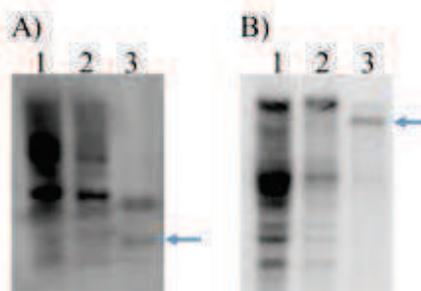


*Figura 2. Fragmentos empleados en la co-transformación de la cepa nitFG con el gen areA<sup>+</sup> de F. oxysporum. Carril 2, fragmento de 6260 pb correspondiente a la amplificación por PCR del gen areA<sup>+</sup>, usando como templado ADNg de la cepa silvestre 4287. Carril 3, fragmento de 3000 pb correspondiente a la amplificación por PCR del casete de resistencia a higromicina, usando como templado al vector pAN7. Carril 1, marcadores de peso molecular.*

En los ensayos de co-transformación se obtuvieron 12 cepas resistentes a higromicina (Hygr), las cuales fueron caracterizadas molecular y fisiológicamente.

Caracterización molecular de las cepas transformantes.

Las transformantes obtenidas se analizaron mediante ensayos tipo Southernblot para determinar si presentaban la integración del fragmento *areA*<sup>+</sup> empleado en la co-transformación. Para lo anterior, se usó como sonda de hibridación un fragmento del gen *areA*<sup>+</sup> de 650 pb. Se determinó que la cepa COM1 integro en su genoma al menos una copia del gen *areA*<sup>+</sup> (Fig. 3).



**Figura 3.** Se realizó el análisis Southernblot en ADNg de las cepas 4287 (carriles 1), nitFG (carriles 2) y el transformante Hyg<sup>r</sup> COM1 (carriles3) empleando A) ADNg digerido con la enzima de restricción EcoRI y B) ADNg digerido con la enzima de restricción HindIII; se empleó como sonda de hibridación un fragmento del gen areA<sup>+</sup>. Se señala con una flecha la banda diferencial observada.

Como se mencionó anteriormente, la cepa nitFG posee dos cambios nucleotídicos puntuales en el marco de lectura abierto del gen areA, dichos cambios generan alteraciones en la secuencia aminoacídica de la proteína.

Con el fin de verificar la presencia del alelo silvestre areA<sup>+</sup> en la cepa transformante COM1, se realizó la secuenciación del gen areA en dicha cepa, encontrando en ella la presencia del alelo silvestre areA<sup>+</sup> y del alelo mutante areA (Fig.4).

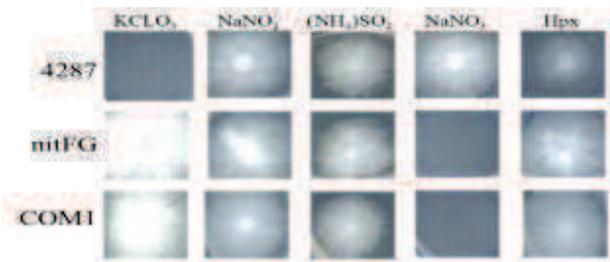
Alelo areA <sup>+</sup> cepa 4287	TGGTCA <u>A</u> TGGAAC D
Alelo areA <sup>-</sup> cepa nitFG	TGGT <u>G</u> TGGAAC G
Alelo areA cepa COM1	TGGTCA <u>A</u> TGGAAC D
<hr/>	
Alelo areA <sup>+</sup> cepa 4287	GGCTG <u>A</u> CGATGAG T
Alelo areA <sup>-</sup> cepa nitFG	GGCTG <u>T</u> CGATGAG S
Alelo areA cepa COM1	GGCTG <u>A</u> CGATGAG T

**Figura 4.** Se muestra un fragmento de la secuenciación del gen areA en las cepas de *F. oxysporum* 4287, nitFG y COM1. En rojo se muestra los cambios nucleotídicos de interés y se subraya e indican los aminoácidos que codifican.

Así, el resultado del análisis Southernblot y de secuenciación nos confirman que la cepa transformante COM1 es una cepa derivada de nitFG que contiene el alelo silvestre areA<sup>+</sup>.

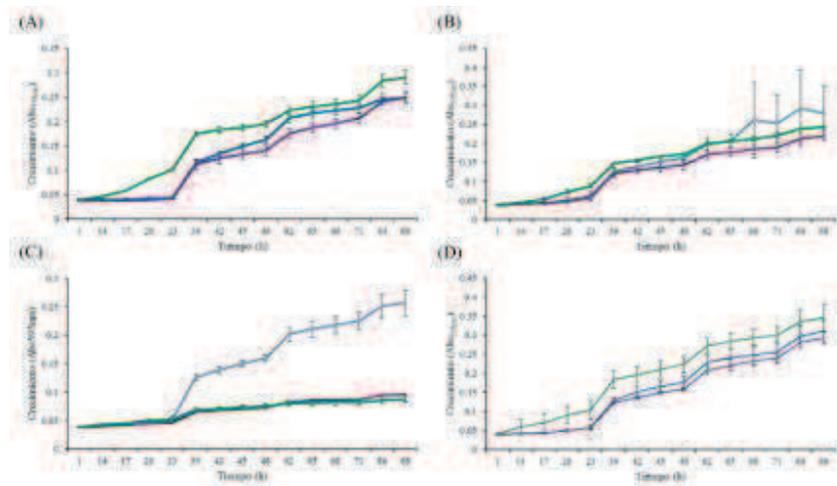
#### Caracterización fisiológica de la cepa COM1.

Una vez que se estableció molecularmente que la cepa COM1 contiene el alelo silvestre areA<sup>+</sup>, además del alelo mutante areA, se determinó las características fisiológicas de dicha cepa en comparación con la cepa silvestre 4287 y la mutante nitFG. Para lo anterior, se analizó el crecimiento en medio sólido en diferentes condiciones de cultivo, variando la fuente de nitrógeno empleada. Se observó que, a pesar de ser una complementante desde el punto de vista molecular, por contener el alelo areA<sup>+</sup>, la cepa COM1 no muestra crecimiento cuando es incubada en medio con nitrato como única fuente de nitrógeno, al igual que la cepa mutante nitFG (Fig. 5).



**Figura 5.** Crecimiento en medio solido de cepas de *F. oxysporum* diferentes fuentes de nitrógeno. Se inocularon gotas de  $10^4$   $\mu$ L con 10 conidias y se incubaron a 28°C por 72 h. Pasado el tiempo de incubación se realizó el registro fotográfico de las colonias

También, se realizaron ensayos de crecimiento de las mismas cepas en medio líquido bajo condiciones aeróbicas, empleando diferentes fuentes de nitrógeno. Nuevamente se observó que la cepa transformante COM1, al igual que la cepa mutante nitFG, mostró incapacidad de crecer en medio con nitrato, aunque ambas cepas si crecen en otras fuentes de nitrógeno (Fig. 6).



**Figura 6.** Crecimiento en medio líquido de las cepas de 4287 (—), nitFG ( ) y COM1 ( ) en (A) Amonio, (B) Nitrito, (C) Nitrato y (D) Hipoxantina, como fuente de nitrógeno. Se inocularon  $5 \times 10^5$  conidias/ml en microplacas y se incubaron a 28°C por 88 horas, a diferentes intervalos de tiempo se determinó el crecimiento midiendo la Absorbancia a 595 nm. Las barras de error representan la desviación estándar de tres experimentos independientes.

## CONCLUSIONES.

Mediante Southernblot y secuenciación se comprobó que la cepa COM1 es el resultado de la integración del alelo silvestre *areA+* en el genoma de la cepa mutante nitFG.

A pesar de contener en su genoma el alelo *areA+*, la cepa COM1 muestra incapacidad de utilizar el nitrato como fuente de nitrógeno, fenotipo similar al de la cepa nitFG. Esto sugiere que la mutación del gen *areA* en la cepa nitFG es dominante sobre el alelo silvestre o bien, que la

mutación del gen *areA* no es la responsable de la alteración en el metabolismo del nitrato en dicha cepa.

## BIBLIOGRAFÍA.

[www.bayer.com.mx/bayer/cropscience](http://www.bayer.com.mx/bayer/cropscience)

Agrios, G.N(2005). *Planta pathology*. Ed. 5 th, Ed. ElsevierAcademicPress, USA. 425-432

Amaar YG, Moore MM. (1998) Mapping of the nitrate-assimilation gene cluster (*crnAniiA-niaD*) and characterization of the nitrite reductase gene (*niiA*) in the opportunistic fungal pathogen *Aspergillus fumigatus*. *CurrGenet*. 33(3): 206-15

Antipov, A.N., Sorokin, D. Y., L' Vov, N. P. & Kuenen, J. G. (2003). New enzyme belonging to the family of molybdenum-free nitrate reductases. *Biochem J*, 369(1): 185-9.

Berks, B. C., Ferguson, S. J., Moir, J. W., Richardson, D. J. (1995). Enzymes and associated electron transport system that catalyze the respiratory reduction of nitrogen oxides and oxyanions. *Biochim Biophys Acta*, 1232: 97-173.

Burger, G., Strauss, J., Scazzocchio, C., Lang, B.F. (1991) *NirA*, the pathway specific regulatory gene of nitrate assimilation in *Aspergillus nidulans*, encodes a putative GAL4-type zinc finger protein and contains four introns in highly conserved regions. *Mol. Cell. Biol.* 11, 5746–5755.

Cámara-Almirón (2015). Relación del metabolismo del nitrato con la patogénesis de *Fusarium oxysporum*. Tesis de maestría. Universidad de Córdoba, España.

Campbell, E. R., Corrigan, J. S., Campbell, W. H. (1997). Field determination of nitrate using nitrate reductase. In *proc Symp Field Anal Methods Hazard Wastes Toxic Chem*, ed. E Koglin, pp. 851-60. Pittsburgh: Air & Waste Manage. Assoc.

Campbell, WH., Kinghorn, JR. (1990) Functional domains of assimilatory nitrate reductases and nitrite reductases. *Trends in Biochemical Sciences* 15: 315-319.

Corrales- Escobosa, A. R. (2006) estudio bioquímico y fisiológico sobre la producción y el papel de la ADH en *F. oxysporum* f. sp. *lycopersici*. Tesis de maestría. Universidad de Guanajuato.

Corrales- Escobosa, A. R. (2011). Determinación genética y papel fisiológico de la Adh1 en el hongo fitopatógeno *F. oxysporum* f. sp. *lycopersici*. Tesis doctoral. Universidad de Guanajuato.

Correll, J.C., Klittich, C.JR., Leslie, J.F. (1987) Nitrate Non-utilizing Mutants of *Fusarium oxysporum* and Their Use in Vegetative Compatibility Tests. *The American Phytopathological Society* 77(12): 1640-1646.

Di Pietro A., Madrid M. P., Caracuel Z., Delgado-Jarana J., Roncero M. I. G. (2003). *Fusarium oxysporum*: exploring the molecular arsenal of a vascular wilt fungus. *Molecular Plant Pathology*, 4(5):315-325.

Di Pietro A., Roncero M. I. (1998). Cloning, expression, and role in pathogenicity of *pg1* encoding the major extracellular endopolygalacturonase of the vascular wilt pathogen *Fusarium oxysporum*. *Mol Plant Microbe Interact*, 11(2):91-98.

Fujii T, Takaya N. Denitrification by the fungus *Fusarium oxysporum* involves NADH-nitrate reductase. *Biosci Biotechnol Biochem*. 72: 412–420.

- Gao-Rubinelli F, Marzluf GA. (2004) Identification and characterization of a nitrate transporter gene in *Neurospora crassa*. *BiochemGenet.* 42(1-2): 21-34.
- Gómez-Gil (2016). Papel de las nitrato reductasas en el metabolismo nitrogenado de *Fusarium oxysporum*. Tesis de maestría. Universidad de Córdoba, España.
- Guindon, S., Gascuel, O. (2003) A simple, fast, and accurate algorithm to estimate large phylogenies by maximum likelihood. *Systematic Biology* 52: 696-704.
- Jason C. Slot, David S. Hibbett (2007) Horizontal Transfer of a Nitrate Assimilation Gene Cluster and Ecological Transitions in Fungi: A Phylogenetic Study. *PLoS ONE* 2(10): e1097.
- Kobayashi, M., Matsuo, Y., Tanimoto, A., Suzuki, S., Maruo, F., Shoun, H. (1996) Denitrification, a novel type of respiratory metabolism in fungal mitochondrion. *J Biol Chem* 271: 16263-16267.
- Laemmli UK: Cleavage of Structural Proteins during the Assembly of the Head of Bacteriophage T4. *Nature* 1970, 227(5259): 680-685.
- Marzluf, GA. (1997) Genetic Regulation of Nitrogen Metabolism in the Fungi. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 61: 17-32.
- Melvin D. Bolton, Bart P.H.J. Thomma. (2008) The complexity of nitrogen metabolism and nitrogen-regulated gene expression in plant pathogenic fungi. *Physiological and Molecular Plant Pathology* 72: 104–110.
- Ortoneda, M., Guarro, J., Madrid, M.P., Caracul, Z., Roncero, M.I., Mayayo, E., Di Pietro, A. (2004) *Fusarium oxysporum* as a multi-host model for the genetic dissection of fungal virulence in plants and mammals. *Infection and Immunity* 72: 1760-1766.
- Pfaffl, M.W. (2001) A new mathematical model for relative quantification in real-time RT-PCR. *Nucleic Acids Research* 29: e45.
- Pateman, J.A., Cove, D.J., Rever, B.M., and Roberts, D.B. (1964) A common cofactor for nitrate reductase and xanthine dehydrogenase which also regulates the synthesis of nitrate reductase. *Nature* 201: 58-60.
- Powell W. A., Kistler H. C. (1990). In vivo rearrangement of foreign DNA by *Fusarium oxysporum* produces linear self-replicating plasmids. *J Bacteriol* 1990, 172(6):3163-3171.
- Rodríguez-Carrillo, P.L. (2014). Papel de la nitrato reductasa en la conexión del metabolismo del carbono y del nitrógeno en *Fusarium oxysporum* f. *splycopersici*. Tesis de maestría. Universidad de Guanajuato.
- Takaya, N. (2009). Response to hypoxia, reduction of electron acceptors, and subsequent survival by filamentous fungi. *Bioscience, biotechnology, and biochemistry*, 73(1), 1-8.
- Unkles, S. E., E. I. Campbell, D. Carrez, C. Grieve, R. Contreras, W. Fiers, and C. A. M. van den Hondel. (1989) Transformation of *Aspergillus niger* with the homologous nitrate reductase gene. *Gene* 78:157–166.
- Zhou, Z., Takaya, N. & Shoun, H. (2010). Multi-energy metabolic mechanisms of the fungus *F. oxysporum* in low oxygen environments. *Biosci Biotechnol Biochem*, 74(12): 2431-7

## EVALUACIÓN DE LA INTERACCIÓN ANTINOCICEPTIVA ENTRE RUTINA Y NAPROXENO UTILIZANDO ANÁLISIS ISOBOLOGRÁFICO

Joceline Estefanía Rangel Velázquez<sup>a</sup>, Ángel Josabad Alonso Castro<sup>b</sup>, Juan Ramón Zapata Morales<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Farmacia, Universidad de Guanajuato, Col. Noria Alta S/N, Guanajuato, Guanajuato, 36050, México. [je.rangelvelazquez@ugto.mx](mailto:je.rangelvelazquez@ugto.mx)

<sup>b</sup>Departamento de Farmacia, Universidad de Guanajuato, Col. Noria Alta S/N, Guanajuato, Guanajuato, 36050, México. [angeljosabad@ugto.mx](mailto:angeljosabad@ugto.mx)

<sup>c</sup>Departamento de Farmacia, Universidad de Guanajuato, Col. Noria Alta S/N, Guanajuato, Guanajuato, 36050, México. [juan.zapata@ugto.mx](mailto:juan.zapata@ugto.mx)

### Resumen

El uso de combinaciones farmacológicas entre analgésicos antiinflamatorios no esteroideos (AINEs) y opioides puede traer consigo una mayor actividad analgésica y menores efectos colaterales. El naproxeno, un fármaco tipo AINE, es ampliamente utilizado en la terapéutica del dolor. Sin embargo, tiene graves efectos en el sistema gastrointestinal. La rutina es un flavonoide que posee diversas propiedades farmacológicas, entre ellas las antinociceptivas y antiinflamatorias. La actividad antinociceptiva de rutina y naproxeno, administrados vía oral por separado y en combinación, fue evaluada mediante el test de contorsiones abdominales inducidas por ácido acético. El tipo de interacción farmacológica fue evaluada mediante análisis isobolográfico. Rutina y naproxeno mostraron un efecto antinociceptivo de  $80.42 \pm 6.47 \%$  y  $87.71 \pm 0.82 \%$ , respectivamente. La combinación de ambos fármacos resultó en un índice de interacción menor a 1, lo cual indica un sinergismo tipo potenciación. La combinación de rutina y naproxeno mostró un buen efecto antinociceptivo. Por lo cual, esta nueva combinación de fármacos se puede considerar como una nueva alternativa a la terapéutica del dolor.

### Palabras clave

*Nocicepción (1); Farmacodinámica (2); Isoblograma (3); Sinergismo (4); Potenciación (5).*

### Introducción

La Asociación Internacional del Dolor (IASP) ha definido al dolor como una experiencia sensorial subjetiva y emocional desagradable asociada con una lesión presente o potencial. [1]. Para tratar el dolor, principalmente se cuenta con dos tipos de fármacos, los analgésicos antiinflamatorios no esteroideos (AINEs) y los opioides, sin embargo, con la finalidad de disminuir sus efectos adversos, se han realizado combinaciones de AINEs-Opioides y se han obtenido mayores beneficios a dosis menores y mejor cobertura terapéutica del dolor, ya que al combinar fármacos analgésicos con diferentes mecanismos de acción se puede generar una

interacción farmacológica a nivel farmacodinámico tipo sinergismo produciendo una potenciación o una aditividad en el efecto.[2]

El isoblograma es un método gráfico que nos permite analizar el tipo de interacción farmacodinámica en combinaciones analgésicas, mediante la evaluación de dosis equi-efectivas, estableciendo una línea de aditividad que surge del nivel de efecto determinado para cada fármaco individual. [3,4]

El naproxeno es un derivado del ácido propiónico, está indicado en el alivio de los síntomas y signos artritis reumatoide, artrosis, espondilitis anquilosante y dismenorrea. Su mecanismo de acción consiste la inhibición de la ciclooxigenasa (COX-1 y COX-2), responsable de la síntesis de prostaglandinas, a partir del ácido araquidónico, éstas participan en la regulación de la memoria, el sueño, la fiebre y el dolor. [5]

La rutina es un flavonoide diglucósido formado de quercetina y rutinosa, se encuentra ampliamente distribuido en plantas del género *Ruta*, *Rheum* y *Asparagus*, entre otros géneros, cítricos y frutas. Su principal fuente es *Ruta graveolens*, comúnmente conocida como ruda, en la medicina popular, los extractos de ruda han sido utilizados para el tratamiento del dolor e inflamación. [6]

Las actividades antinociceptiva y antiinflamatoria de rutina han sido documentadas por Hernández y cols (2015) [7], quienes determinaron el efecto antinociceptivo de rutina en el modelo de formalina, así como la intervención del sistema opioide en su mecanismo de acción, por su parte Lotankar y cols.(2016) [8] evaluaron su actividad antinociceptiva mediante el modelo de contorsiones abdominales inducida por ácido acético.

La combinación de rutina y naproxeno, administrados vía oral, dos fármacos de diferente naturaleza y farmacodinámica, es decir, tipo opioide y AINE respectivamente, generan una interacción de tipo sinérgica que puede traer beneficios al tratamiento del dolor.

### **Metodología.**

En el estudio se utilizaron ratones machos de la cepa Balb/c de 4 a 6 semanas de edad con un peso entre 25-30 gramos, los cuales se mantuvieron en condiciones controladas de acuerdo a la norma mexicana NOM-062-ZOO-1999.

El modelo de nocicepción utilizado consiste en la inducción de un dolor visceral por un estímulo químico a los órganos internos mediante el uso de ácido acético como sustancia algogénica. Los animales en estudio recibieron una inyección de ácido acético (AcH) 1% por vía intraperitoneal para inducir las contorsiones abdominales. Antes de recibir la inyección del ácido acético, los

grupos en estudio recibieron el tratamiento asignado: Rutina en dosis de 10 mg/Kg, 25 mg/Kg, 50 mg/Kg y 100 mg/Kg, y naproxeno en dosis de 5 mg/Kg, 20 mg/Kg, 50 mg/Kg, 100 mg/Kg, 150 mg/Kg y 250 mg/Kg.

Los animales son colocados en cilindros transparentes de acrílico después de la inyección intraperitoneal de ácido acético, para observar y contar el número de contorsiones abdominales durante los 30 min posteriores a la inyección.

El porcentaje de antinocicepción se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Antinocicepción} = \left( \frac{\text{No. Contorsiones de vehículo} - \text{No. Contorsiones de tratamiento}}{\text{No. Contorsiones de vehículo}} \right) * 100$$

Mediante regresión lineal se determinó la dosis efectiva 50 (DE<sub>50</sub>) de cada fármaco para realizar las combinaciones.

La interacción de rutina y naproxeno se efectuó mediante una administración oral de las combinaciones en diferentes proporciones, con base a la DE<sub>50</sub> determinada; 1Rut:1Npx, 1Rut:3Npx, 3Rut:1Npx, posteriormente se realizaron diluciones seriadas 1:2, 1:4, 1:8, de cada proporción.

La magnitud de la interacción se determina por medio del índice de interacción. Los valores cercanos a 1 indican una interacción tipo aditiva, mientras que valores más grandes que 1 implican una interacción antagonica y valores menores que 1 indican una potenciación. [9]

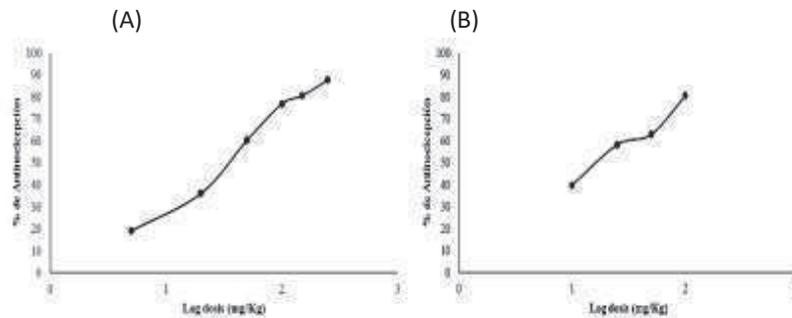
$$\gamma = \frac{DE_{50} \text{ experimental}}{DE_{50} \text{ teórica}}$$

Los datos se presentan como la media  $\pm$  EEM (error estándar de la media). El análisis se realizó empleando ANOVA de una vía seguida de la prueba de Dunnett, mediante el programa sigma stat. La diferencia entre los tratamientos se estableció con  $p < 0.05$ .

## Resultados

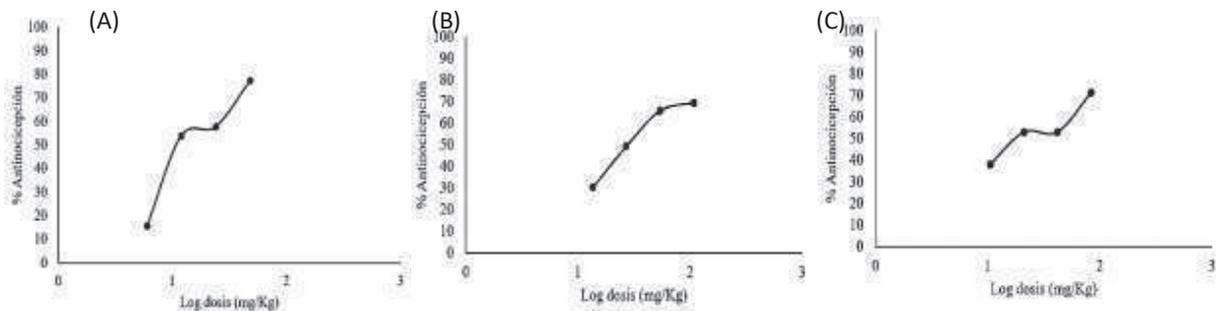
El efecto antinociceptivo de rutina y naproxeno se presentó en todas las dosis administradas, dicho efecto presenta una dependencia de la dosis (Figura 1), por lo tanto, naproxeno tuvo un porcentaje de antinocicepción de  $87.71 \pm 0.82$  para la dosis de 250 mg/Kg, mientras el de rutina fue de  $80.42 \pm 4.67$  para una dosis de 100 mg/Kg. La DE<sub>50</sub> determinada para naproxeno fue de 30.05 mg/Kg, al ser comparada con reportada por Padi y cols (2004) [10] es muy similar (30.3

mg/Kg). En el caso de rutina se determinó una  $DE_{50}$  de 18.10 mg/Kg, sin embargo, no se ha reportado dicha dosis en ratones en el modelo de contorsiones abdominales.



**Figura 1.** Curvas dosis-respuesta del efecto antinociceptivo en el modelo de contorsiones abdominales. (A) Naproxeno. (B) Rutina

Las diferentes proporciones de las combinaciones de rutina y naproxeno presentan actividad antinociceptiva, los porcentajes de antinocicepción determinados para las tres proporciones fueron: 1Rut:1Npx  $77.21\% \pm 5.73$ , 1Rut:3Npx  $69.49\% \pm 2.38$  y 3Rut:1Npx presentó  $71.32\% \pm 1.51$ . (Figura 2)



**Figura 2.** Curvas dosis-respuesta del efecto antinociceptivo en el modelo de contorsiones abdominales de la combinación de rutina y naproxeno, vía oral. (A) 1Rut:1Npx, (B) 1Rut:3Npx, (C) 3Rut:1Npx.

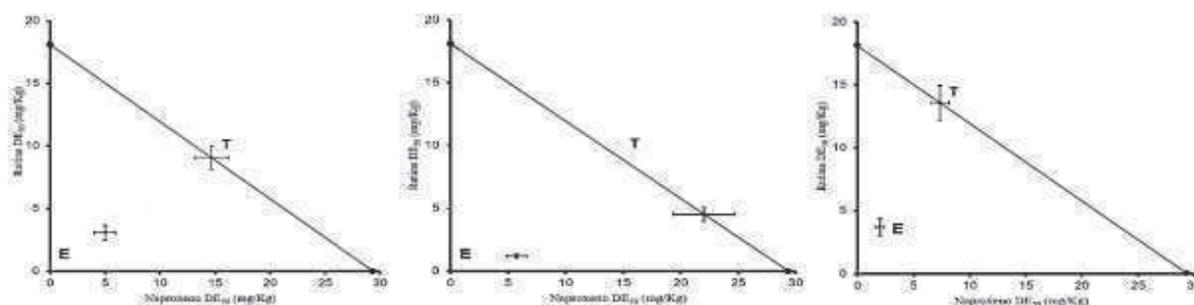
En la interpretación de los isoblogramas, las barras horizontales y verticales indican el error de la media (EEM), la línea oblicua entre los ejes X e Y representan el efecto aditivo, el punto medio (T) indica el valor de la  $DE_{50}$  teórica y el punto (E) indica el valor experimental de la  $DE_{50}$ .

**Tabla I.** Valores de la  $DE_{50}$  teóricos ( $Z_{add}$ ) y experimentales ( $Z_{exp}$ ) e índice de interacción para las diferentes proporciones en combinación de rutina (Rut) y naproxeno (Npx).

	Combinación		
	1Rut:1Npx	1Rut:3Npx	3Rut:1Npx
Zaad	23.74±2.48	26.55±3.27	20.91±2.16
Zexp	8.06±0.08*	6.94±0.07*	5.70±0.09*
Índice de interacción	0.34	0.26	0.27

\* $P < 0.05$   $Z_{add}$  versus  $Z_{exp}$ , by the Student's t-test.

En el análisis isoblográfico las tres proporciones de rutina-naproxeno, presentan el mismo comportamiento, es decir, el valor experimental de la  $DE_{50}$  se encuentra por debajo de la línea de adición, por lo que es significativamente diferente al efecto teórico de la  $DE_{50}$ . De acuerdo a los criterios de evaluación al determinarse el valor del índice de interacción menor a 1, nos indica una interacción sinérgica de potenciación. (Figura 3).



**Figura 3.** Isobogramas de la interacción antinociceptiva de rutina y naproxeno, vía oral. (A) 1Rut:1Npx, (B) 1Rut:3Npx, (C) 3Rut:1Npx

## Conclusiones

Rutina demuestra tener actividad antinociceptiva al ser administrada por vía oral en el modelo pre-clínico de dolor visceral empleado. La combinación entre rutina y naproxeno, por ser fármacos de diferente naturaleza y con una farmacodinamia distinta, presentan una interacción sinérgica de tipo potenciación, lo cual trae consigo beneficios para la terapéutica del dolor. De acuerdo al índice de interacción, la proporción 1:3 (rutina: naproxeno) es la que presentó el mayor efecto sinérgico de potenciación.

## Bibliografía

- [1] Merskey H., Bogduk N. (1994) “*Clasificación of Chronic Pain*”, 2nd Ed., IASP press, Portland, USA, 209-214.
- [2] Raffa R.B. (2001) “Pharmacology of oral combination analgesics; Rational therapy of pain”, *J. Clin. Pharm. Ther.*, 26, 257-264
- [3] Tallarida R.J. (2001) “Drug synergism; its detection and applications”, *J. Pharm. Exp. Ther.*, 2001, 298:865-872
- [4] Pozos G.A.J, Aguirre B.P, Arellano G.A, Castañeda H.G, Hoyo V.D, Perez U.J. (2006) “Isobolographic analysis of the dual site synergism in the antinociceptive response of tramadol in the formalin test in rats”, *Life Sci.*, 79, 2275-2282.
- [5] Katzung B.G., Masters S.B., Trevor A.J. (2010) “*Farmacología básica y clínica*”, 11va Ed., McGrawHill-Lange, San Francisco, USA, Cap 31, 531-553, Cap. 36. 641-643
- [6] Ganeshpurkar A., Saluja K.A. (2016) “The pharmacological potential of rutin”, *Saudi Pharm. J.* Article in press.
- [7] Hernandez L.A., Fernandez G.A., González T.M.E. (2015) “Rutin antinociception involves opioidergic mechanism and descending modulation of ventrolateral periaqueductal grey matter in rats”, *Eur. J. Pain*, 1-10.
- [8] Lotankar A.R., Wankhede S., Sharma B.J., Momin J.A. (2016) “Anti-stress activity of flavonoids rutin and quercetin isolated from the leaves of *Ficus benghalensis*”, *Int J Pharm Sci*, 5,4, 5-19
- [9] Isiordia E.M.A., Zapata M.J.R., Castañeda S.D.I., De La Rosa C.M., Aragon M.O.H. (2015) “Synergism between tramadol and parecoxib in the orofacial formalin test”, *Drug Dev. Res.*, 1-5
- [10] Padi S.V.S., Naveen K.J., Amarjit S., Shrinivas K.K. (2004) “Isobolographic analysis of interaction between cyclooxygenase inhibitors and tramadol in acetic-induced writhing in mice”, *Prog. Neuropsychopharmacol. Biol. Psychiatry*, 28, 641-649.

# ESTUDIO HIDRODINÁMICO DE UNA COLUMNA DE DESTILACIÓN REACTIVA A ALTA PRESIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE METIL ÉSTERES

Mayra Margarita May-Vázquez <sup>a</sup>, Fernando Israel Gómez Castro <sup>a\*</sup>, Mario Alberto Rodríguez-Ángeles <sup>b</sup>, Ramiro Rivera Aguilera <sup>a</sup>.

<sup>a</sup> Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n Col. Noria Alta, Guanajuato, Guanajuato, 360050, MÉXICO. fgomez@ugto.mx

<sup>b</sup> Departamento de Procesos Alimentarios, Universidad Tecnológica del Suroeste de Guanajuato, Carretera Valle-Huanímaro km 6.5, Valle de Santiago, Guanajuato, 38400, MÉXICO.

## Resumen

El objetivo del presente trabajo es el desarrollo de una estrategia de diseño mecánico y análisis hidrodinámico de una columna reactiva a alta presión con el fin de erradicar potenciales problemas de operabilidad, para realizar el análisis hidrodinámico se utilizará un paquete comercial de dinámica de fluidos computacional. Los combustibles fósiles son la principal fuente de energía a nivel mundial debido a que las reservas de estos se están agotando se han planteado alternativas para disminuir su uso. Existen muchas propuestas para producir energía a partir de fuentes alternativas, que tienen como características un bajo impacto ambiental y el ser renovables. Entre las alternativas se encuentran los biocombustibles, siendo los más utilizados el bioetanol y biodiésel. Se ha propuesto (Gómez-Castro et al., 2013) el uso de una columna reactiva a alta presión con platos perforados, en la cual se lleva a cabo la esterificación de ácidos grasos. Para el diseño de la columna reactiva se utilizó el simulador comercial Aspen Plus V.8.0, empleando el modelo de no-equilibrio del módulo *RadFrac*; con los datos obtenidos del simulador se inicia el diseño mecánico del plato usando la metodología propuesta por Kister (1992). Se determinó que, con el diseño obtenido, no se presentan problemas de operabilidad como son la inundación o llanto del plato.

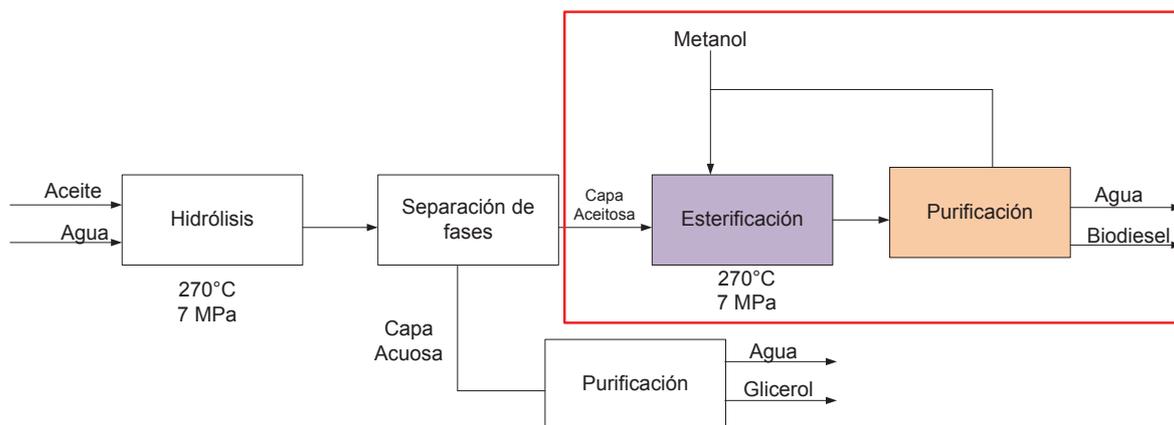
**Palabras clave:** *Destilación reactiva, biodiésel, dinámica computacional de fluidos.*

## Introducción

Para solucionar los problemas económicos, políticos y ambientales debido al uso de combustibles fósiles se han propuesto alternativas basadas en energías renovables como son la solar, eólica, hidroeléctrica, geotérmica y la biomasa. De entre todas las energías renovables, la biomasa es la única fuente de carbón orgánico disponible en la Tierra y, por tanto, es potencialmente el sustituto ideal del petróleo en la producción de combustibles y productos químicos [1].

Los biocombustibles se obtienen a partir de fuentes naturales y generan emisiones de gases de efecto invernadero muy bajas en relación con las correspondientes a sus contrapartes fósiles. Los biocombustibles más utilizados actualmente son el biodiésel y el bioetanol, ambos derivados de materias primas renovables, y que se usan como sustitutos de combustibles derivados del petróleo como el diésel y la gasolina, respectivamente. En particular, el biodiésel es un combustible líquido conformado principalmente por metil ésteres de ácidos grasos, obtenido a partir de aceites vegetales y grasas animales.

El biodiésel es uno de los biocombustibles más estudiados en años recientes, debido a su potencial para mezclarse con diésel fósil y mejorar el desempeño de los motores, reduciendo a su vez el impacto ambiental. Entre los procesos que se han propuesto para su producción se encuentran aquellos que emplean alcoholes bajo condiciones supercríticas, por medio de los cuales es posible emplear materia prima de bajo costo, reduciendo así el costo de producción en 60-80% [2]. Entre los diversos procesos supercríticos, se tiene el proceso con metanol en dos pasos (Figura 1), el cual involucra una etapa de hidrólisis y una posterior etapa de esterificación. Se ha propuesto el uso de una columna de destilación reactiva en la etapa de esterificación, con el fin de llevar a cabo la reacción y de manera simultánea separar el exceso de metanol. Se han reportado importantes reducciones en el costo del proceso, así como en las emisiones de gases de efecto invernadero al aplicar esta modificación [3]. Sin embargo, el diseño reportado por Gómez-Castro y col. se realizó suponiendo equilibrio de fases, y, debido a que la reacción es muy rápida, es de esperarse que las velocidades de transferencia de masa y calor tengan una influencia importante sobre el desempeño del equipo. Baur y col. [4] incorporaron la reacción química al modelo de no equilibrio, el cual no supone que existe equilibrio entre las fases a lo largo de la columna. De esta manera se han ampliado los estudios con este modelo a destilación reactiva. En este trabajo se realiza el diseño de la columna de destilación reactiva para la producción de biodiesel con metanol a alta presión, empleando el modelo de no-equilibrio, que toma en cuenta las velocidades de transferencia. Por otra parte, debido a la alta presión a la que opera la columna (cerca de 70 bar), es necesario contar con un diseño mecánico apropiado para los platos, de manera que se eviten problemas de inundación y secado. Así pues, se realizará el diseño mecánico y el análisis hidrodinámico de los platos de la columna, empleando técnicas de Dinámica Computacional de Fluidos (CFD).



*Figura 2.- Proceso Saka-Dadan.*

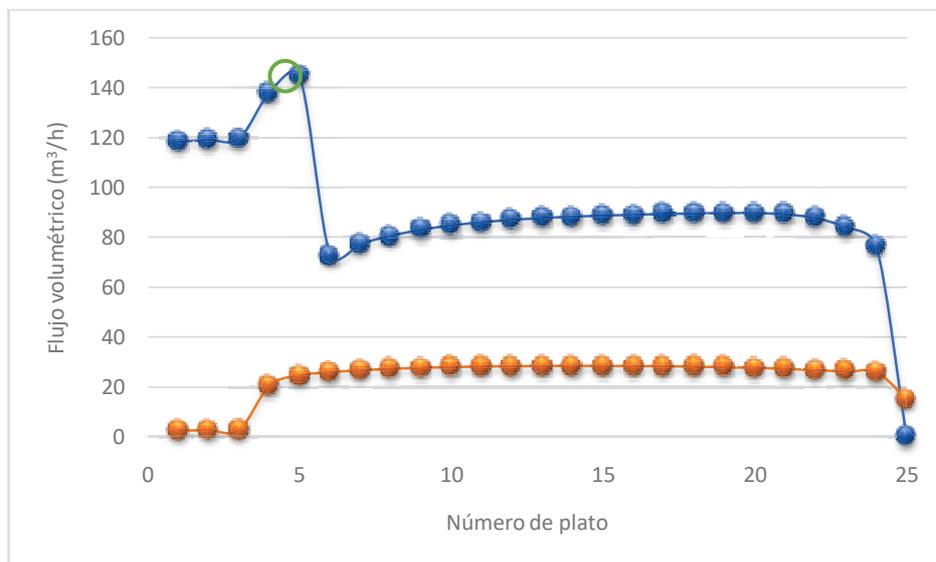
## Metodología

El diseño de la columna reactiva se ha llevado a cabo con ayuda del simulador comercial Aspen Plus V. 8.0. A la columna se alimenta un flujo de 7,991 kg/h de una mezcla ácido oleico/agua (proveniente de la sección de hidrólisis en el proceso Saka-Dadan) y un flujo de 8,972 kg/h de metanol. La columna se simula empleando el módulo *RadFrac* con la opción *Rate-Based*, con el fin de tomar en cuenta las velocidades de transferencia de masa y calor en los cálculos. Los coeficientes de transferencia de masa se han obtenido a través de la correlación de Fair y Chang, debido a que esta correlación ajusta a mezclas metanol/agua a altas presiones [7]. Posteriormente, se manipuló la relación de reflujo hasta alcanzar una pureza de 85% en masa para el biodiesel en el fondo de la columna. Se seleccionó esta pureza debido a que, de acuerdo con estudios anteriores, purezas mayores son factibles, pero elevan de manera importante la carga térmica de la columna. Se fija la pureza del biodiesel a través de una especificación de diseño y se manipulan las principales variables de diseño (número de etapas y etapas de alimentación de los reactivos) con el fin de reducir al mínimo la carga térmica. Con los datos obtenidos de la simulación en Aspen con la menor carga térmica se realizó el diseño mecánico de los platos en diferentes zonas de la columna. Los platos fueron diseñados usando la metodología propuesta por Kister [5] y Rodríguez-Ángeles et al. [6]. Se calcularon las propiedades físicas de la mezcla y las propiedades del ácido oleico y metil oleato debido a que estas no se encuentran en la base de datos del Fluent. El siguiente paso fue proponer algunos parámetros para el diseño mecánico, como son el diámetro de los agujeros, la separación entre platos, entre otros. Los parámetros obtenidos del diseño mecánico son diámetro del plato, las longitudes y área de los vertederos. Con los parámetros antes mencionados se realizó la geometría del plato con ayuda del software DesignModeler y posteriormente estáse malló usando el software Meshing. En Fluent se introduce la malla generada, así como las condiciones límite, el modelo utilizado para las simulaciones fue el euleriano de fase múltiple y el modelo k-épsilon para la turbulencia. Para verificar la operabilidad del plato se realiza el análisis hidrodinámico y para ello se generaron los contornos de fases, los vectores de velocidad y líneas de flujo del vapor y líquido.

## Resultados

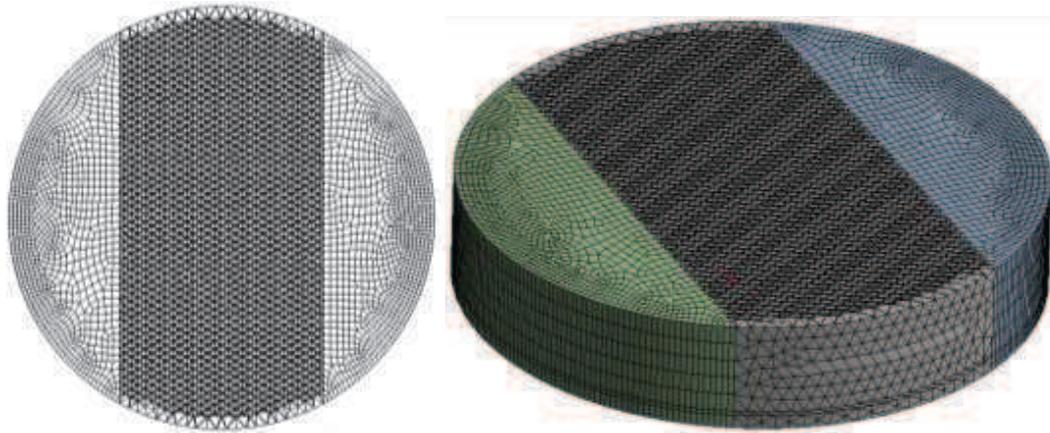
El mejor diseño obtenido para la columna reactiva consiste en 25 etapas. La fase de aceite se alimenta en la etapa 4, mientras que el metanol se alimenta en la etapa 6. Se establece que la reacción puede ocurrir de la etapa 2 a la etapa 24, debido a que se trata de una reacción homogénea. Sin embargo, la mayor parte de la reacción ocurre entre las etapas 4 y 8. La carga térmica es de 1,385 kW. El mayor flujo de vapor ( $144.7 \text{ m}^3/\text{h}$ ) ocurre en la etapa 5 (Figura 3), es debido a esto que se selecciona esta etapa para realizar el diseño mecánico y el análisis hidrodinámico.

Con el diseño mecánico de los platos se obtuvo un diámetro inicial de la columna de 1.37 m, con una separación entre platos de 0.45 m y un área perforada de  $1.05 \text{ m}^2$ . El análisis de las primeras simulaciones con las condiciones de operación y los parámetros obtenidos mostró que se podría reducir la separación entre los platos, se observó en los contornos de fases y las velocidades del flujo. Se disminuyó la separación entre plato a 0.304 m, cuidando las velocidades y las condiciones de operación, lo anterior con el fin de evitar el arrastre de líquido por el vapor que pudiera ocasionar el secado del plato y también que se diera un buen tiempo de contacto entre las fases.



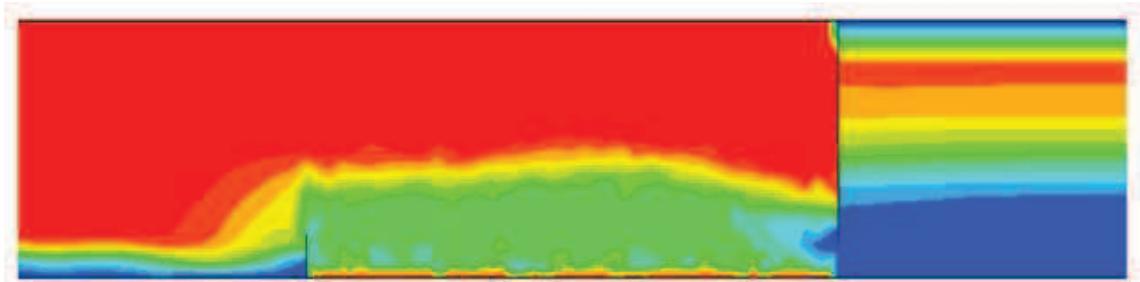
*Figura 3.-Flujos volumétricos en la columna reactiva*

Se realizó un análisis de la malla y se obtuvo que la mejor malla era con 363,820 elementos. Esta malla se muestra en la Figura 4.



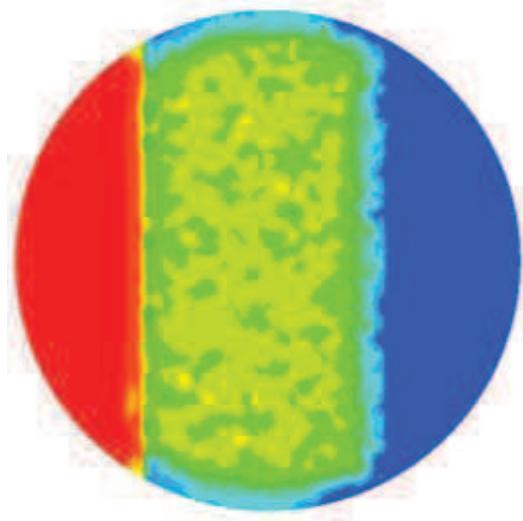
*Figura 4.-Mallado del plato*

En la Figura 4 se muestra que la altura de la columna de líquido en el plato es adecuada ya que se no se presenta arrastre de líquido. También se puede observar el contorno de fases del plato y en este no se presenta inundación.



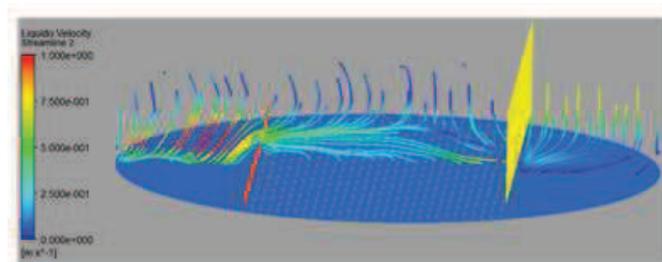
*Figura 5.- Contorno de fases en el plano XZ*

Se realizó un corte transversal del plato en operación a la altura del vertedero, la zona en color rojo a solo vapor, la de color azul a solo líquido y la zona verde indica una mezcla líquido-vapor (Figura 6).



*Figura 6.- Contorno de fracción volumen del vapor*

Los patrones de flujo en el plato se revisaron analizando las líneas de corriente. En la Figura 6 se observa las líneas de corriente en 3D para el flujo del líquido en un corte transversal del plato, se observa que el líquido que entra pasa por la bajante y por el área de burbujeo, en donde tiene contacto con el vapor; en esta zona se observa poca turbulencia, lo cual no es bueno debido a que se tiene menor tiempo de contacto entre las fases. Posterior a esto el líquido sale del plato.



*Figura 7.- Líneas de flujo de líquido en 3D en el plato*

## Conclusiones

Se ha realizado el diseño de una columna de destilación reactiva en no-equilibrio de fases. En la columna se lleva a cabo la esterificación de ácido oleico para producir biodiesel. El diseño difiere del caso en equilibrio debido a la importancia de la velocidad de transferencia de masa ante la alta velocidad de reacción. Se ha realizado el análisis paramétrico de la columna con el fin de minimizar el consumo de energía. Por otra parte, el plato con el mayor flujo de vapor ha sido rigurosamente diseñado y analizado empleando técnicas de Dinámica Computacional de Fluidos.

Se ha encontrado que es posible encontrar diseños mecánicos que permitan la operación apropiada de los platos de la columna a las condiciones de alta presión necesarias para la reacción.

## Bibliografía

1. Ragauskas A.J., Williams C.K., Davison B.H., et al (2006), "The Path Forward for Biofuels and Biomaterials", *Science*, 311, 484-489.
2. Lee S., Posarac D., Ellis N. (2011), "Process simulation and economic analysis of biodiesel production processes using fresh and waste vegetable oil and supercritical methanol", *Chemical Engineering Research & Design*, 89, 2626-2642.
3. Gómez-Castro F.I., Rico-Ramírez V., Segovia-Hernández J.G., Hernández-Castro S. (2013), El-Halwagi M.M., "Simulation study on biodiesel production by reactive distillation with methanol at high pressure and temperature: Impact on costs and pollutant emissions", *Computers & Chemical Engineering*, 52, 204-215.
4. Baur R., Taylor R., Krishna R. (200), "Development of a dynamic nonequilibrium cell model for reactive distillation tray columns", *Chem. Eng. Sci.* 55, 6139-6154.
5. Kister H.Z., "Distillation design", 1ª ed., McGraw-Hill, U.S.A., 1992.
6. Rodríguez-Ángeles M.A., Gómez-Castro F.I., Segovia-Hernández J.G., Uribe-Ramírez A.R. (2015), "Mechanical design and hydrodynamic analysis of sieve trays in a dividing wall column for a hydrocarbon mixture", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 97, 55-65.
7. Chan H., Fair R.J., "Prediction of Point Efficient on Sieve Trays. 2. Multicomponent System", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 23, 820-827, 1984.

## “SISTEMA CATALÍTICO PARA POTENCIAR LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A NIVEL INDUSTRIAL”

*José de Jesús Monjaraz Vallejo<sup>a</sup>, Esthela Ramos Ramírez<sup>b</sup>, Norma Leticia GutiérrezOrtega<sup>c</sup>.*

<sup>a</sup>Maestría en Ciencias Químicas, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, Guanajuato, Guanajuato, 36050, MÉXICO. [jdj.monjarazvallejo@ugto.mx](mailto:jdj.monjarazvallejo@ugto.mx)

<sup>b</sup>Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, Guanajuato, Guanajuato, 36050, MÉXICO. [ramosre@ugto.mx](mailto:ramosre@ugto.mx)

<sup>c</sup>Departamento de Ingeniería Civil, División de Ingenierías, Universidad de Guanajuato, Av. Juárez 77, Zona centro Guanajuato, Guanajuato, C.P. 36000, MÉXICO. [normagut@ugto.mx](mailto:normagut@ugto.mx)

### Resumen

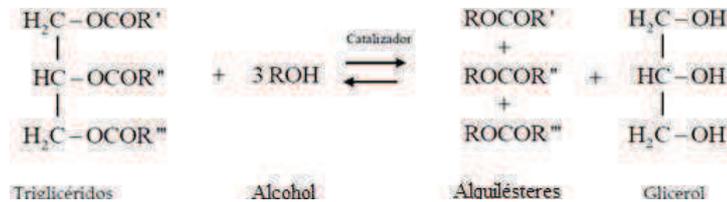
En la necesidad de producir Biodiesel, mediante procesos ecológicos y sustentables, se sintetizó un óxido mixto metálico que presenta actividad catalítica en las reacciones de esterificación y transesterificación de ácidos grasos para la conversión a biodiesel. Las condiciones de reacción utilizadas, empleando ferrita de cobalto como catalizador, presentan ventajas sobre otros procesos estudiados, además de contribuir a la disminución del impacto ambiental. El biodiesel se obtuvo a una temperatura de 65 °C, con un 3% de ferrita de cobalto, en un tiempo de reacción de 30 min, con una relación molar 12:1 metanol/Aceite y a presión atmosférica. Los parámetros de calidad del biodiesel se evaluaron de acuerdo con las normas ASTM. La ferrita de cobalto presenta una excelente actividad catalítica en las reacciones de esterificación y transesterificación para la producción de biodiesel. El biodiesel obtenido cumple con los parámetros de calidad de las normas de la ASTM para su utilización en motores de combustión interna. Las propiedades físicas y químicas de la ferrita de cobalto permiten desarrollar un proceso sostenible y sustentable para la producción de biodiesel. El proceso planteado optimiza y potencializa la producción de biodiesel a nivel industrial.

**Palabras clave:** *ASTM, Biocombustibles, Ferrita de Cobalto, Óxido Mixto, Transesterificación.*

### Introducción

Uno de los retos que enfrenta la humanidad es el reemplazo de combustibles fósiles por energías renovables. Las energías renovables pueden ser de diferentes tipos, energía solar, energía eólica, energía geotérmica y energía de diferentes biocombustibles. Los biocombustibles renovables estudiados son Bioetanol, Bioturbosina y Biodiesel. El biodiesel se obtiene de aceites y grasas; el biodiesel es un biocombustible seguro, es renovable, no tóxico, es biodegradable, no contiene azufre y tiene poder lubricante. Además, su aplicación trae beneficios sociales.[1]

El biodiesel es sintetizado por la reacción de transesterificación (Figura 1) que se lleva a cabo entre los triglicéridos y un alcohol de bajo peso molecular, por la acción de un catalizador homogéneo (KOH o NaOH).



**Figura 1.** Reacción de transesterificación

Los catalizadores homogéneos exhiben una alta actividad catalítica, sin embargo, tiene algunas desventajas ya que no se pueden recuperar, no se pueden reutilizar, producción de efluentes contaminantes, etapas pretratamiento, etapas postratamiento y productos secundarios no deseados. [2] La producción convencional de biodiesel ha alcanzado niveles industriales.

Para resolver los inconvenientes que presenta el proceso de biodiesel, se ha estudiado la catálisis heterogénea, en ella se emplean catalizadores en estado sólido para la producción de biodiesel. Existe una gran variedad de sólidos estudiados, por ejemplo, Ana Flávia F. Farias y colaboradores obtuvieron biodiesel empleando CuO, ZnO y CeO<sub>2</sub> soportado en bentonita. [3] Otro tipo de materiales son los hidróxidos dobles laminares o hidrotalcitas, Martino Di Serio y colaboradores estudiaron la producción de biodiesel con una hidrotalcita de Magnesio/Aluminio. [4] Chuanjia Sun y colaboradores prepararon una hidrotalcita de Calcio/Aluminio dopada con Carbonato de potasio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) para emplearla en la transesterificación del aceite de soja. [5]

Los hidróxidos dobles laminares presentan una fórmula del tipo: [M<sup>(II)</sup><sub>1-x</sub> M<sup>(III)</sup><sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>(A<sup>n-</sup>)<sub>x/n</sub>]·yH<sub>2</sub>O; donde, M<sup>(II)</sup> es un catión divalente, M<sup>(III)</sup> es un catión trivalente. [6] Los hidróxidos dobles laminares son precursores de los óxidos mixtos. Los óxidos mixtos también son estudiados como catalizadores en la transesterificación. Se empleó un óxido mixto de Lantano y Manganeso para la producción de biodiesel. [7] También emplearon un óxido mixto de Ca/Zr para producción de biodiesel. [8]. En 2013 desarrollaron un estudio de la actividad catalítica de diferentes óxidos mixtos entre ellos CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. [9]

La Ferrita de Cobalto (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) es un óxido mixto tipo espinela, de gran interés en biomedicina, optoelectrónica y ciencia de materiales. [10,11] También se han investigado sus propiedades catalíticas, en un review se muestran varias aplicaciones de la ferrita de cobalto como catalizador. [12] En el presente trabajo se sintetizó una ferrita de cobalto, la cual fue caracterizada

fisicoquímicamente y aplicada como catalizador en la producción de biodiesel. El biodiesel obtenido fue evaluado con normas ASTM (American Society for Testing Materials), que son coincidentes con normas EN e Iso, para ser empleado en motores de combustión interna.

## **Metodología**

### **Síntesis del Catalizador**

Se sintetizó el precursor del catalizador por medio de coprecipitación. La ferrita de cobalto se obtuvo por calcinación del hidroxicarbonato de Cobalto/Hierro entre 600 a 700°C.

### **Caracterización del catalizador**

Se caracterizó el catalizador por medio del Análisis Termogravimétrico (TGA), Análisis Térmico Diferencial (DTA), Análisis Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (DRX), Determinación de Propiedades Texturales (Adsorción-Desorción de N<sub>2</sub>) y Microscopia Electrónica de Barrido con Energía Dispersiva de Rayos-X (MEB-EDX).

### **Producción de Biodiesel a nivel laboratorio**

Se empleó un 3% de catalizador, metanol en una relación molar 12:1 con respecto al aceite. La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 65° C, con agitación constante a presión atmosférica. Como fuente de ácidos grasos se empleó aceite de canola marca Capullo®. Se estudiaron tiempos de reacción de 30 y 60 minutos.

### **Evaluación del biodiesel**

La evaluación del biodiesel se llevó a cabo conforme a cada norma correspondiente de la ASTM, como se observa en la tabla 1.

*Tabla 1. Normas ASTM.*

<b>Parámetro</b>	<b>Norma ASTM</b>
Viscosidad	D445
Densidad	D1217
Índice de Acidez	D664
Corrosión de lámina de cobre	D130
Turbidez	D2500

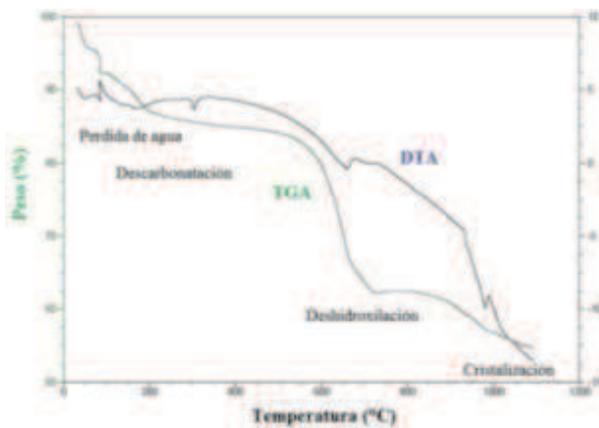
Para la determinación semicuantitativa del porcentaje de conversión se utilizó una adaptación de la norma ASTM D7371<sup>07</sup>, esta técnica es utilizada para determinar el contenido de biodiesel en una mezcla diésel-biodiesel. Para determinar los metilésteres presentes en el biodiesel se utilizó

un estándar supelco FAME MIX C8-C22 No. Catalogo 18920-1AMP SIGMA mediante la Cromatografía de Gases con Detector en Flama (GC-FID).

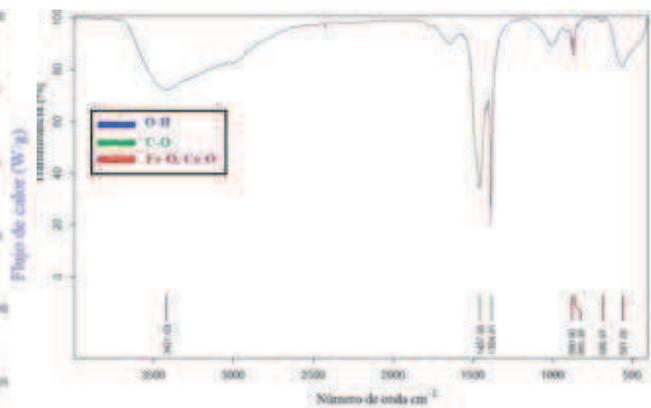
## Resultados

### Caracterización del catalizador

En el gráfico de DTA (Figura 2) se observa tres reacciones de descomposición endotérmicas, la reacción a 110°C es atribuida a la eliminación de agua, la reacción a 300°C se atribuye a la deshidroxilación parcial y descarbonatación del precursor. La reacción endotérmica a 700°C se atribuye a la deshidroxilación y formación de la ferrita de cobalto. Esta evolución es concerniente a un material tipo hidrotalcita como lo reportado para hidrotalcitas de Mg/Al y Mg/Al dopadas con Zirconio. [13, 14] Del termograma se determinó la temperatura de calcinación para obtener el catalizador, la ferrita de cobalto se obtuvo por calcinación a 700°C.

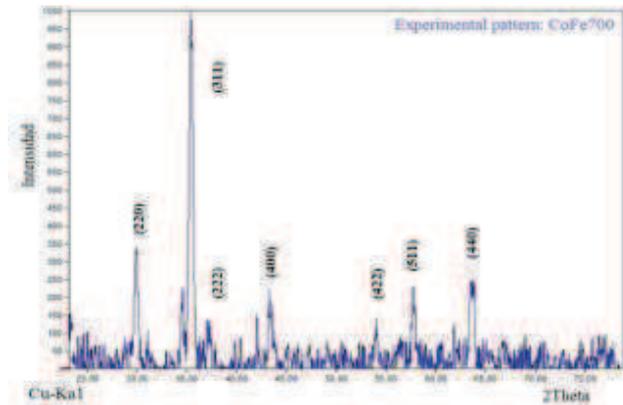


*Figura 2. Termograma del Hidroxicarbonato Cobalto/Hierro*



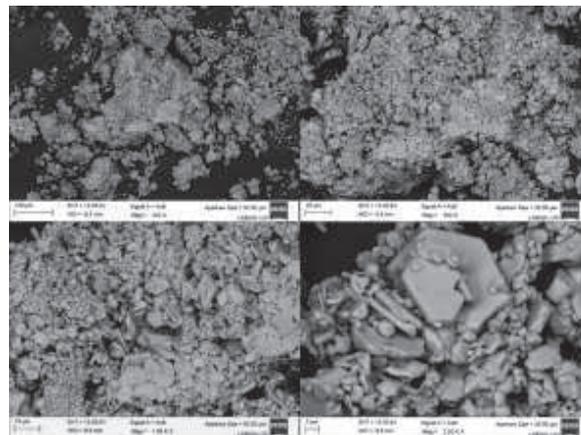
*Figura 3. Espectro infrarrojo de la ferrita de cobalto*

Para confirmar la evolución del material se realizó un análisis infrarrojo, el cual se muestra en la Figura 3. La señal localizada alrededor de los 3400  $\text{cm}^{-1}$  pertenece a los grupos hidroxilos remanentes, las señales entre 1380 y 1600  $\text{cm}^{-1}$  pertenecen a los carbonatos remanentes y las 4 señales de 500 a 970  $\text{cm}^{-1}$  pertenecen a los enlaces Fe-O y Co-O, estas señales son características de un espectro infrarrojo de la ferrita de cobalto. [15] Para confirmar la fase de ferrita de cobalto se llevó a cabo el Análisis por Difracción de Rayos X (Figura 4).



**Figura 4.** Difractograma de la Ferrita de Cobalto

En el difractograma que se muestra en la figura 4 se identifica a la ferrita de cobalto, con sus índices de Miller que corresponden a la tarjeta 22-1086 del Powder Diffraction File de la ferrita de cobalto. Esto hace referencia a una estructura cristalina de espinela cubica y doble laminar, con fórmula  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . [16] A partir de la ecuación de Debye Scherrer se calculó el tamaño de cristal de la ferrita de cobalto obteniendo un tamaño de 34 nm cercano a otras ferritas reportadas. [17] El catalizador presenta un área específica de  $8.29 \text{ m}^2/\text{g}$ , un tamaño de poro de  $17.49 \text{ nm}$  y un volumen de poro de  $0.0363 \text{ cm}^3/\text{g}$ . El catalizador de acuerdo con la IUPAC es clasificado como un material mesoporoso con tamaño de poro entre 2 y  $50 \text{ nm}$ . [18] En la figura 5 se pueden observar las microfotografías obtenidas del catalizador a 200x, 500x, 1 Kx y 2.5 Kx.



**Figura 5.** Microfotografías del catalizador

## Producción de Biodiesel

La producción de biodiesel se llevó a cabo de acuerdo con las siguientes etapas:

1. Reacción de transesterificación (tiempo variado de 30 a 60 min).
2. Recuperación del catalizador por filtración.
3. Separación por densidad de las fases (Biodiesel y glicerol)
4. Recuperación del metanol remanente en las fases (por calentamiento).

Se calculó un tiempo de producción total de 2 horas, con un tiempo óptimo de reacción de 30 minutos. Una ventaja de este proceso, es que cuando se utilizan catalizadores heterogéneos en la producción de biodiesel se reducen las etapas del proceso, eliminando los lavados consecutivos del biodiesel y la etapa de secado. [19]

## Evaluación del Biodiesel

La Tabla 2 muestra los resultados de la evaluación de calidad del biodiesel, como se puede observar no se tuvo ninguna dificultad con los rangos marcados en la norma.

*Tabla 2. Evaluación de la calidad del biodiesel.*

<b>Parámetro</b>	<b>30 min</b>	<b>60 min</b>	<b>Rango de la Norma</b>	<b>Norma</b>
Viscosidad (cp)	3.98 ± 0.16	3.54 ± 0.39	1.9-6.0	ASTM D445 <sup>12</sup>
Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	879 ± 0.1	877 ± 0.7	860 – 900	ASTM D1217 <sup>12</sup>
Índice de Acidez (mgKOH/g)	0.163 ± 0.002	0.172 ± 0.001	0.5 máximo	ASTM D664 <sup>11</sup>
Corrosión de la lámina de cobre	Clase 1a	Clase 1a	Clase 1	ASTMD130 <sup>12</sup>
Turbidez (°C)	6 ± 0.7	5 ± 1.4	-----	ASTMD2500 <sup>11</sup>

La materia prima empleada presenta valores de índice de acidez mayores de 0.6 mgKOH/g indicando que hay una cantidad considerable de ácidos grasos libres, en cambio, el biodiesel producido presenta valores de 0.16-0.17 mgKOH/g, lo cual indica que se está llevando a cabo un proceso de esterificación de ácidos grasos libres en reacción al disminuir la acidez un 75%.

## *Composición de biodiesel*

Los biodiesel obtenidos con ferrita de cobalto como catalizador, presentaron una composición mayoritaria de metiloleato, seguido del metilinooleato; una composición minoritaria del metilα-linolenato, metilpalmitato, metilcapreato, metilestereato y metileicosenoato.

### ***Semicuantificación de la conversión***

La banda que se observó a  $1743.36\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la frecuencia de vibración C-O la cual modifica su intensidad de acuerdo con la cantidad de alquilesteres que se van produciendo en la conversión a biodiesel. En la tabla 8 se muestran los porcentajes de conversión obtenidos.

**Tabla 3.** Porcentaje de conversión de biodiesel.

<b>Tiempo de reacción (min)</b>	<b>Porcentaje de conversión</b>
30	$93.56 \pm 0.12$
60	$97.55 \pm 0.23$

Estos valores de conversión obtenidos empleando ferrita de cobalto como catalizador heterogéneo son mayores a los reportados para catálisis convencional en 30 min de reacción que son cercanos al 88%. [20]

Al emplear la ferrita de cobalto como catalizador, se reducen el número de etapas, se emplean condiciones no supercríticas y tiempos cortos de reacción. Comparado con otros trabajos el tiempo de producción es menor, por ejemplo, en un trabajo se empleó una hidrotalcita de Mg/Al obteniendo conversión del 90% en 4 horas de reacción. [21] En otro trabajo utilizando un óxido mixto de Zn/Al ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) obtienen un 100% de conversión en 10 horas de reacción. [22] En una patente utilizan diferentes óxidos mixtos metálicos obteniendo buenos rendimientos en tiempos de 5 horas. [23]

### **Conclusiones**

Se preparó y caracterizó una ferrita de cobalto con una alta actividad catalítica en las reacciones de esterificación y transesterificación de ácidos grasos. La actividad en la reacción de esterificación, permite emplear materias primas con mayor contenido de ácidos grasos libres. Las condiciones de reacción permiten que este proceso pueda ser llevado a nivel industrial. El proceso con ferrita de cobalto como catalizador disminuye a 4 etapas con una duración total de 2 horas, a nivel industria la producción de biodiesel tiene un total de 24 horas. Se lograron obtener porcentajes de conversión cercanos al 93% en 30 min de reacción y cercanos al 97% en 60 min de reacción; los que superan los porcentajes de catálisis convencional reportados en la literatura. Además, el biodiesel obtenido cumple con las normas de la ASTM para su aplicación como biocombustible en motores de combustión interna. El presente trabajo permite plantear un proceso alternativo para producir biodiesel de calidad, el proceso aquí planteado es sostenible y sustentable para potencializar la producción de biodiesel a nivel industrial.

## Referencias

- [1] E.F. Aransiola, "A review of current technology for biodiesel production: State of the art" biomass and bioenergy No. 61 (2014) 276-297.
- [2] Guanyi Chen, Rui Shan, "Biodiesel production from palm oil using active and stable K doped hydroxyapatite catalysts" Energy Conversion and Management No. 98 (2015) 463–469
- [3] Ana Flávia F. Farias, Kleber F. Moura, "Biodiesel obtained by ethylic transesterification using CuO, ZnO and CeO<sub>2</sub> supported on bentonite" Fuel No. 160 (2015) 357–365.
- [4] Martino Di Serio, Salvatore Mallardo, Giuseppina Carotenuto, Riccardo Tesser, Elio Santacesaria; "Mg/Al hydrotalcite catalyst for biodiesel production in continuous packed bed reactors" Catalysis Today 195 (2012) 54– 58
- [5] Chuanjia Sun, Fengxian Qiu, Dongya Yang, Bin Ye; "Preparation of biodiesel from soybean oil catalyzed by Al-Ca hydrotalcite loaded with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as heterogeneous solid base catalyst" Fuel Processing Technology No. 126 (2014) 383–391
- [6] P Nalawade, B Aware, "Layered Double Hydroxides: A review" Journal of Scientific & Industrial Research Vol. 68, (2009) 267-272.
- [7] Sadia Nasreen, Hui Liua, Dejan Skala, AmirWaseem, Liang Wan; "Preparation of biodiesel from soybean oil using La/Mn oxide catalyst"; Fuel Processing Technology 131 (2015) 290–296.
- [8] Liuchen Liu, Zhenzhong Wen, Guomin Cui; "Preparation of Ca/Zr mixed oxide catalysts through a birch-templating route for the synthesis of biodiesel via transesterification" Fuel No. 158 (2015) 176–182.
- [9] T.M. Sankaranarayanan, R. Vijaya Shanthy, K. Thirunavukkarasu, A. Pandurangan, S. Sivasanker "Catalytic properties of spinel-type mixed oxides in transesterification of vegetable oils" Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 379 (2013) 234– 242
- [10] Monjaraz-Vallejo, J. J., Ramos-Ramírez, E., Gutiérrez-Ortega, N. L., Serafín-Muñoz, A. H "Biodiesel production using cobalt ferrite as catalyst" Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica; Vol. 4, No. 21 (2016) 1-14.
- [11] J. Lopez, F.J. Espinoza-Beltran, G. Zambrano, M.E. Gómez y P. Prieto " Caracterización de nanopartículas magnéticas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y CoZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparadas por el método de coprecipitación química" Revista Mexicana de Física 58 (2012) 293–300
- [12] Boris I. Khari, "Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis" Arabian Journal of Chemistry (2014) xxx, xxx–xxx. Article in prees.
- [13] Yingqun Ma, Qunhui Wang, Lu Zheng, Zhen Gao, Qiang Wang, Yuhui Ma, "Mixed methanol/ethanol on transesterification of waste cooking oil using Mg/Al hydrotalcite catalyst" Energy 107(2016) 523-531.
- [14] Janusz Nowicki, Józef Lach, Maria Organek, Ewa Sabura "Transesterification of rapeseed oil to biodiesel over Zr-doped Mg/Al hydrotalcites" Applied Catalysis A: General 524, 2016, 17–24.
- [15] Rohollah Safi, Ali Ghasemi, Reza Shoja-Razavi, Majid Tavousi "The role of pH on the particle size and magnetic consequence of cobalt ferrite" Journal of Magnetism and Magnetic Materials 396 (2015) 288–294.
- [16] Cortés Martha S., A. Martínez-Luévanos, "Nanostructured Pure and Substituted Cobalt Ferrites: Fabrication by Electrospinning and Study of Their Magnetic Properties" Journal of Alloys and Compounds 653 (2015)

290-297.

- [17] El-Shobaky G.A., A.M. Turkeyb, N.Y. Mostafa, S.K. Mohamed “Effect of preparation conditions on physicochemical, surface and catalytic properties of cobalt ferrite prepared by coprecipitation” *Journal of Alloys and Compounds* 493 (2010) 415–422.
- [18] Dongyuan Zhao, Ying Wan and Wuzong Zhou “Ordered Mesoporous Materials” Edit. Wiley-VCH. 1<sup>o</sup> Edición, 2013, 1.
- [19] Becerra M., Centeno A., “Searching for Solid Base Catalysts for Biodiesel Production” *Información Tecnológica*, 21, N<sup>o</sup> 4 (2010) 57-66.
- [20] Natja-nan Boon-anuwat, Worapon Kiatkittipong, “Process design of continuous biodiesel production by reactive distillation: Comparison between homogeneous and heterogeneous catalysts” *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 92 (2015) 33–44.
- [21] Hong-yan Zeng, Zhen Feng, “Activation of Mg–Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil” *Fuel* 87 (2008) 3071–3076.
- [22] Sankaranarayanan T.M., R. Vijaya Shanthi, K. Thirunavukkarasu, A. Pandurangan, S. Sivasanker “Catalytic properties of spinel-type mixed oxides in transesterification of vegetable oils” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 379 (2013) 234– 242.
- [23] Kanan Srinivasan, Sivashunmugan Sankaranarayan, Churchill Angel Antonyraj “Process for the preparation of fatty acid alkyl esters (biodiesel) from triglyceride oils using eco-friendly solid base catalysts” US 20130331587A1, 2013.

# DISEÑO DE UN SISTEMA ELECTRO-FENTON PARA LA OXIDACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS EN AGUAS RESIDUALES

*Osvaldo López Negrete<sup>a</sup>, Matthew Potzler<sup>b</sup>, Eduardo Saez<sup>b</sup>*

<sup>a</sup>Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, Guanajuato, Guanajuato, 36050, MÉXICO. o.lopeznegrete@gmail.com

<sup>b</sup>Departamento Ingeniería Química y Ambiental, Universidad de Arizona, E. James E. Rogers Way 1133, Tucson, Arizona, 85721, Estados Unidos.

## Resumen

El tratamiento de aguas residuales es un método importante para la recuperación de agua. La eliminación de compuestos orgánicos es muy ineficiente por los tratamientos convencionales. Los procesos de oxidación avanzada son técnicas prometedoras que pueden hacer frente a esta crítica situación.

Los procesos de oxidación avanzada se basan en la producción de radicales hidroxilo para la oxidación de compuestos orgánicos, incluidos los productos farmacéuticos y de higiene personal. El reactivo de Fenton consiste en un sistema de peróxido de hidrógeno y hierro reaccionando para formar radicales hidroxilo. En este estudio, en un reactor Batch, peróxido de hidrógeno y iones de hierro se producen electroquímicamente in situ con el fin de generar radicales hidroxilo. Estos radicales se utilizaron para degradar *p*-cresol, que es un compuesto que se asemeja a la estructura química de algunos disruptores encontrados en los efluentes de aguas residuales.

Los resultados iniciales muestran que más del 90% de *p*-cresol se degradó a pH neutro usando electrodos de hierro como fuente de hierro con peróxido de hidrógeno 10 mM añadido al sistema. Estos resultados demuestran la viabilidad del sistema de electro-Fenton como un proceso de oxidación avanzada, aumentando la eficiencia de remoción con respecto a tratamientos convencionales, que presentan eficiencia por debajo del 30%.

**Palabras clave:** *Reacción de Fenton, disruptor, p-cresol, radical hidroxilo.*

## Introducción

Los disruptores endocrinos, compuestos químicos orgánicos que se encuentran en aguas residuales, son empleados en la fabricación de productos farmacéuticos y productos de higiene personal; sin embargo, algunos de ellos representan un peligro para la salud humana, aún a pequeñas concentraciones. Por lo tanto, estos compuestos deben ser removidos de las aguas residuales [1].

Estos compuestos interfieren con la función endocrina normal, mediante el bloqueo de señal/respuesta (antagonismo) o estimulando actividad inapropiada (agonista) [2]. De esta manera, la eliminación de compuestos disruptores en el agua residual, se vuelve una necesidad.

El tratamiento de aguas residuales es un importante método para la recuperación de agua, especialmente en lugares donde la escasez de agua es grande, tales como Arizona; no obstante, tales métodos resultan ineficientes para encarar la degradación de los compuestos disruptores mencionados [3].

En este sentido, los procesos de oxidación avanzada, como el sistema electro – Fenton, son tecnologías alternativas emergentes para la remoción eficiente de contaminantes orgánicos, caracterizados por un tener alta estabilidad química y/o baja biodegradabilidad, que se encuentran en aguas residuales [4]. Los procesos de oxidación avanzada operan bajo condiciones de presión y temperatura ambiente, en los cuales general fuertes especies oxidantes (como lo son los radicales OH) para la completa descomposición de los compuestos orgánicos contaminantes, que se convierten en productos no tóxicos como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y sales inorgánicas [4].

En este estudio, se lleva a cabo la degradación de p-cresol, compuesto orgánico que asemeja la estructura de componentes disruptores, para el análisis de las condiciones de operación para los cuales el sistema electro – Fenton propuesto puede presentar resultados alentadores que confirmen esta técnica como un buen proceso de oxidación avanzada para la aplicación mencionada y sean base para determinar su operabilidad industrial.

## **Metodología**

### **• Solución de estudio**

Se empleó un reactor Batch (vaso de precipitados de 200 ml), el cuál contenía una solución de p-cresol ( $[PC]_0=50\mu M$ ). Adicionalmente, se empleó peróxido de hidrógeno como fuente de radicales OH ( $[H_2O_2]_0=10\text{ mM}$ ); electrodos de hierro fueron empleados como fuente de iones de hierro. Experimentalmente se realizaron ensayos usando diferentes voltajes en los electrodos (0.2 V, 0.4 V, 0.6 V, 1.0 V). (Figura 1). Se tomaron muestras cada 5 minutos para análisis posterior.

### **• Medición de generación de iones de hierro**

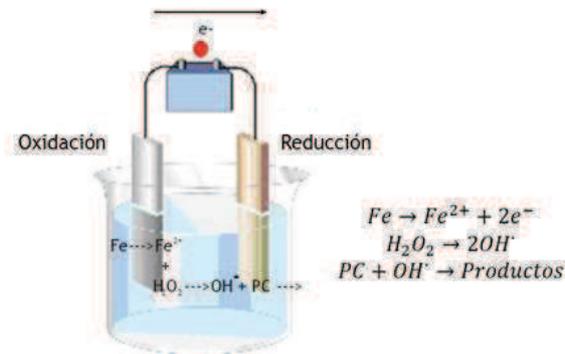
Las concentraciones de iones de hierro se realizaron con la ayuda de espectroscopia de UV visible (Thermo Scientific Evolution 60s), mediante la técnica de la fenantrolina (longitud de onda 510 nm).

### **• Medición de degradación de peróxido de hidrógeno**

La degradación de peróxido de hidrógeno fue analizada usando la técnica colorimétrica del ácido peroxitánico (Thermo Scientific Evolution 60s) usando una longitud de onda de 407 nm.

- **Medición de degradación de p-cresol**

La determinación de la degradación del componente objetivo fue analizada mediante espectroscopia de fluorescencia (PerkinElmer LS 45 series).

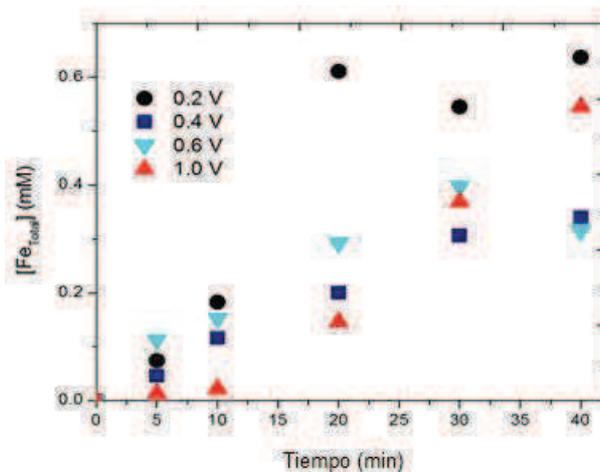


*Figura 1. Esquema de sistema experimental.*

## Resultados

Las condiciones experimentales de cada sistema propuesto fueron:  $[NaClO_4]=0.15M$ ,  $[H_2O_2]_0=10\text{ mM}$ ,  $[PC]_0=50\mu M$ ,  $pH_0=6.8$ , temperatura de  $25^{\circ}C$ . Ánodo de hierro como fuente de iones de hierro. Voltaje vs. Ag/AgCl

La mayor degradación de p-cresol fue lograda con un voltaje de 0.2 V (Figura 4), sin embargo, la cantidad de peróxido de hidrógeno requerida fue prácticamente la misma que fue adicionada (Figura 3). Por otro lado, con un voltaje de 0.6 V se obtiene una degradación de p-cresol similar, con un menor consumo de peróxido de hidrógeno y menor cantidad de hierro (Figura 2), más la cantidad de energía requerida es mayor. Con estos resultados preliminares, se abren nuevas posibilidades de estudio para el diseño de un sistema óptimo para la degradación de compuestos orgánicos disruptores.



*Figura 2. Generación de iones de hierro.*

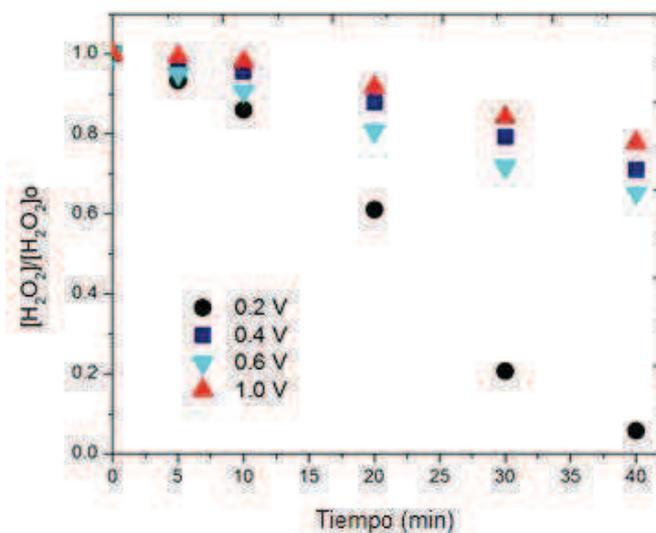


Figura 3. Degradación de peróxido de hidrógeno.

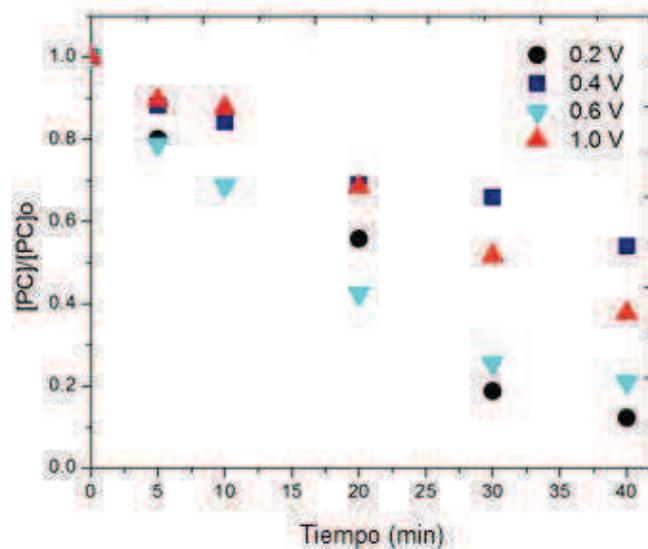


Figura 4. Degradación de p-cresol.

## Conclusiones

La técnica de Electro-Fenton resultó capaz de eliminar y/o reducir drásticamente las concentraciones de materia orgánica, que se encuentra en aguas residuales, mediante mineralización. Los resultados preliminares muestran que más del 90% de p-cresol fue degradado a pH neutro usando electrodos de hierro como fuente de iones de hierro con una concentración de peróxido de hidrógeno de 10 mM añadida al sistema con un voltaje de 0.2 V y una corriente de

1.08 mA/cm<sup>2</sup>. Estos resultados demuestran la factibilidad del sistema electro – Fenton como un procedimiento de oxidación avanzada. Cabe mencionar que se deben evaluar las condiciones a las cuales se llevó a cabo la reacción, con el objetivo de verificar si en realidad la reacción de Fenton se está llevando a cabo o simplemente es un proceso de coagulación electroquímica el que tiene lugar; además de asegurar la mineralización del compuesto orgánico (p-cresol), el cual es el fin último de la reacción de Fenton.

## **Bibliografía**

- [1] Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, S. D., Barber, L. B., Buxton, H. T. (2002) “Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams: a national reconnaissance”, *Environ. Sci. Technol.*, 36 (6), 1202-1211.
- [2] Teske, S. S., Arnold, R. G. (2008) “Removal of natural and xeno-estrogens during conventional wastewater treatment”, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 7 (2), 107-124.
- [3] Linette, C. (2006) “In situ regeneration or granular activated carbon (GAC) using Fenton’s reagents”. Tesis de Doctorado, Universidad de Arizona, Tucson, AZ, Estados Unidos, 19-30.
- [4] E. Neyens, J. Baeyens. (2011) “A review of classic Fenton’s peroxidation as an advanced oxidation technique”. *J. Hazard. Mater.* 98, 33-50.

# COLECTOR TÉRMICO SOLAR DE ALUMINIO RECICLADO, SIMULACIÓN Y EXPERIMENTACIÓN

*Dr. José de Jesús Ramírez Minguela<sup>a</sup>, Ing. Guillermo Jesús Moya Espinoza<sup>b</sup>*

<sup>a</sup>Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, Col. Noria Alta, Guanajuato, Guanajuato, C.P. 36050, México. [minguelarjj@gmail.com](mailto:minguelarjj@gmail.com), <sup>b</sup>[guillermojesusmoyae@hotmail.com](mailto:guillermojesusmoyae@hotmail.com)

## Resumen

El presente artículo muestra la investigación referente a la fabricación de un colector térmico solar de placa plana, desde la selección de las variables de diseño y su simulación, hasta la construcción de un prototipo y su respectiva experimentación, pasando por las mejoras continuas al diseño y los modelos de demostración de principio.

## Palabras clave:

*Colector, Aluminio Reciclado, Concentrador Parabólico*

## Introducción

El consumo energético global incrementa cada año, así como la producción de contaminantes y residuos sólidos. México consume 235 000 GW de energía y produce 86 343 toneladas de basura al año [1]. El 80 % de la energía eléctrica se obtiene a través de combustibles fósiles. Para disminuir el elevado gasto energético en el rubro de calefacción se usan colectores térmicos solares, aunque aun en un bajas proporciones.

Existen dos tipos de colectores, los de placa plana, que consisten en un juego de tubos paralelos conectados entre sí en sus terminales y que calientan el agua de su interior mediante efecto termosifón, colectando por medio de este el líquido caliente en un tanque anexo mayor altitud, y los de tubos evacuados, que además contienen cada tubo metálico dentro de otro tubo de vidrio, con vacío parcial entre ambos. Cada uno presenta ventajas y desventajas. Si bien el de tubos evacuados alcanza mayores temperaturas y conserva por mayor tiempo el calor, lo cual lo es útil en regiones frías, su costo se incrementa en gran medida, debido al proceso de vacío involucrado y los costos de mantenimiento, así como a su relativa fragilidad y costos de refacciones por merma. El colector de placa plana, por su parte, presenta menores costos, si bien su temperatura máxima es menor, aunque este hecho se reduce en regiones tropicales. Aun así, en ambos casos el tiempo de recuperación de la inversión por ahorro de combustible es considerable, alcanzando en algunos casos los tres años. Además, debido a la corrosión causada por la elevada salinidad del agua potable en varias regiones del país, es común que pasado este tiempo el equipo colector comercial deje de ser operativo.

Ahora pues, partiendo de esos inconvenientes, surge el problema de requerir de un calentador que reduzca considerablemente sus costos de producción, para que pueda ser aplicado masivamente en el uso industrial y doméstico, además de que tenga características de resistencia, durabilidad y eficiencia. Es en este punto donde se aplica el desarrollo tecnológico producto de esta investigación.

Haciendo una revisión al estado de la técnica actual, recientemente ha habido una tendencia en la investigación por sustituir el uso de los elementos colectores de cobre por otros de aluminio, dado su similar calor específico (24.8 J/mol.K para cobre y 24.6 J/mol.K para el aluminio), y su bajo costo por kilogramo (alrededor de una tercera parte). Ejemplos de esto son los trabajos de Wang, Zeng et al. [2], y de Deng, Zhao et al. [3]. También es cada vez más recurrente el emplear placas parabólicas para concentrar la radiación infrarroja, tanto con el apoyo de espejos (Zou, Dong et al. [4]) como de microcanales a vacío (Zhu, Diao et al. [5]). Al respecto, además se ha probado optimizar el área entre tubos colectores remplazándolos por placas continuas de microcanales (Beikircher, Osgyan et al. [6]), resultando en los colectores continuos planos, o mediante el apoyo de aletas (Devanarayanan, Murugavel [7]). Respecto al pigmento que absorbe en primer instancia el calor, se han evaluado nuevos materiales, como los óxidos conductivos transparentes (Colangelo, Favale et al. [8]) o compuestos de silicio y molibdeno (Hernández-Pinilla, Rodríguez Palomo et al. [9]), a manera de recubrimiento térmico selectivo. Por otra parte, las aportaciones de Diego-Ayala y Carrillo [10] han evaluado los pros y contras del uso del efecto termosifón (convección natural dentro del colector, causando el ascenso automático del fluido calentado) y del uso de bombas, además de recomendar mantener un bajo gradiente de temperaturas entre el líquido interno y el medio circundante. Otra ventaja adicional evaluada es la inclusión de un acumulador térmico de respaldo (Papadimitratos, Sobhansarbandi et al. [11]), que permita mantener el estado estacionario durante las fases de baja irradiación solar. Corroborando el interés en el uso del aluminio como medio colector, se puede mencionar el trabajo de Ozgen, Esen, y Esen [12], donde se ha aplicado el uso de latas de aluminio, aunque en arreglo sin interconexión y para calentamiento de aire.

## **Metodología**

Se llevó a cabo la simulación, mediante el uso del software ANSYS, del primer prototipo, cuya geometría consistía en siete tubos de 1.2 m de longitud y 6.62 cm de diámetro externo, con espesor de 0.1 mm, conectados a un par de cabezales, superior e inferior, de 1.09 m de longitud cada uno y mismo diámetro espesor que los ductos anteriores. El área superficial de la cara superior es igual al de la cara inferior y equivale a 1.778 m<sup>2</sup>, con un área total efectiva de 3.556 m<sup>2</sup>. El volumen total del colector es de 35 litros, conformando cada ducto por 10 latas y cada cabezal por 9 de las mismas.

El mallado consistió en un total de 106028 nodos y 514926 elementos, usando un refinamiento en todas las caras, desactivando el uso de funciones de tamaño avanzadas, y con un centro de

relevancia fino. Se eligieron como activados los modelos matemáticos de viscosidad laminar y la ecuación de energía, además de simular en estado estacionario.

Las condiciones de frontera usadas fueron paredes fijas, designando a todas las caras con vista superior vertical, mismas que en teoría recibirían la totalidad de la irradiación solar, como pared superior, mientras que a las caras con vista inferior se les denominó pared inferior; la cara lateral izquierda inferior se asignó como velocidad de entrada, mientras la cara lateral derecha superior se diseñó como presión de salida, las otras dos caras fueron designadas solamente paredes uno y dos, respectivamente. En la pared superior se asignó un flujo de calor equivalente a  $334 \text{ W/m}^2$ , para representar la radiación solar directa y difusa correspondiente a la media recibida en la ciudad de Guanajuato, donde se llevó a cabo la experimentación, mientras que en la pared inferior se designó un flujo energético del 50 % del flujo superior ( $167 \text{ W/m}^2$ ), representando la porción de calor que logra incidir en dicha parte del sistema de colección térmica. Asignando un flujo de agua de 5.13 litros por minuto, mediante el ingreso a  $0.025 \text{ m/s}$  por la cara de velocidad de entrada, se registró la temperatura de salida del agua. De esta forma el flujo de calor total recibido por el líquido a calentar corresponde al necesario para incrementar su temperatura en  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ , de acuerdo al balance de energía, multiplicando el caudal másico del agua por su calor específico y su incremento de temperatura. Sin embargo se obtuvo un incremento de solo el 58 % de lo esperado ( $2.395 \text{ }^\circ\text{C}$ ), lo cual llevó a realizar un ajuste en el modelo. Al aplicar simulaciones sucesivas con incremento en el flux de calor se pudo ver un nivel de temperatura más similar al esperado. Al designar un flujo de  $1503 \text{ W/m}^2$ , es decir, el triple del que en teoría se necesita, se obtuvo el incremento propuesto. Por lo tanto se obtuvo la información de que del total de radiación que absorbe el colector, solo una tercera parte resulta en incremento real de temperatura del fluido, resultando el resto en pérdidas por factores geométricos y de otros tipos. Sin embargo se observó que a nivel general la simulación presenta resultados lógicos y factibles, lo cual denota la funcionalidad del modelo.

Al respecto de la construcción del prototipo físico, se llevó a cabo dadas las condiciones de la simulación, sin embargo al encontrarse que los conectores transversales no eran funcionales al construirse en aluminio, se optó por cambiarlos por otros de PVC, de mayor resistencia. Se hicieron además cambios adicionales, usando 10 ductos de 11 latas de altura cada uno, dando una capacidad de 5 litros por ducto y de 50 litros total, volumen equivalente en el lenguaje térmico a un servicio. Además se decidió colocar el dispositivo colector dentro de una carcasa de madera, que hiciera las veces de soporte y que además redujera las pérdidas de energía. Detrás de cada ducto se incluyó un soporte metálico, y tras este dentro de la carcasa un conjunto de placas parabólicas de aluminio (también postconsumo), para reducir aún más las pérdidas energéticas. Entre las placas y la carcasa, en los espacios o fisuras restantes, se rellenó con fibra de polietileno, obtenida a partir de envases de PET postconsumo mediante hilado centrífugo [13]. Para decidir el espaciado entre tubos, y con ello la amplitud de la placa parabólica, se realizó un análisis con

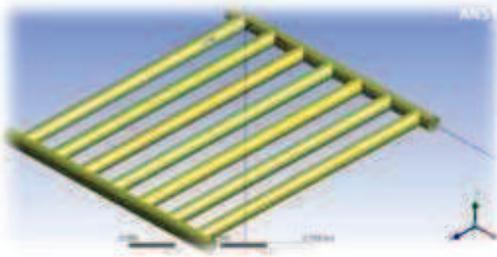
ayuda del software Geogebra, encontrando que a mayor espaciado mayor recuperación de calor por reflejancia de las placas en la parte trasera de los ductos, pero también se eleva el ancho del equipo. Se encontró que una proporción de espacio entre tubos/diámetro de tubos de 0.76 permite que el 20 % de la superficie inferior de las tuberías reciba iluminación solar. De esta forma el colector quedó con dimensiones de 12 cm de espesor, 1.2 metros de ancho y 1.5 metros de altura, siendo compatible con los equipos comerciales actuales.

Posteriormente, se hicieron pruebas de demostración de principio en menor escala, con volúmenes de calentamiento desde 350 ml (un solo envase) hasta 4 litros (un tubo completo). Se midieron temperaturas del líquido y ambientales a diferentes horas del día.

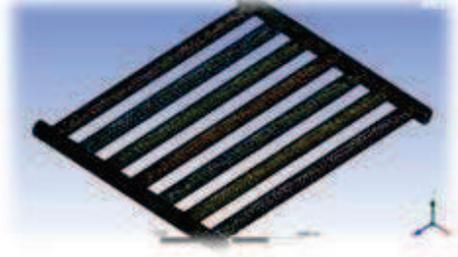
Finalmente, debido a fisuras y fugas de agua se modificará el diseño cambiando el adhesivo acético por soldadura epóxica. También se invertirá la orientación de los tubos aumentando la cantidad de los mismos y reduciendo su longitud. Además se agregará una cubierta de acrílico en la parte superior, concentrando así la energía térmica. Se está evaluando la posibilidad de incluir elementos fotovoltaicos transparentes para producir además electricidad.

## Resultados

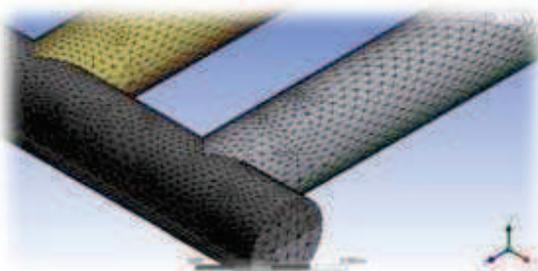
En la simulación mediante CFD la temperatura de entrada y de salida del líquido fue 20 °C y 24.75 °C, respectivamente, a un flujo de calor de 1202 W/m<sup>2</sup> en la cara superior y 501 W/m<sup>2</sup> en la cara inferior. A continuación se muestran algunos gráficos del proceso de simulación.



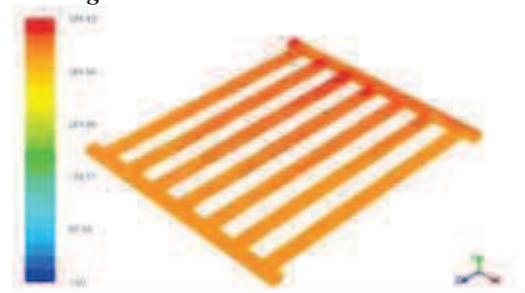
*Figura 1. Geometría del colector, primer prototipo.*



*Figura 2. Mallado en CFD del colector.*



*Figura 3. Detalle del mallado del colector.*



*Figura 4. Perfil de velocidades del flujo.*

A continuación se presentan algunos resultados de las mediciones de temperatura.

**Tabla 1.** Temperaturas obtenidas en lata sencilla sin placa parabólica, volumen de 0.35 litros, ciudad de Guanajuato.

Hora	Temperatura (°C)
16:09	16.5
17:09	33
18:09	32

**Tabla 2.** Temperaturas obtenidas con placa parabólica, volumen de 0.4 litros, ciudad de Celaya, mediciones del 27 de julio.

HORA	TEMPERATURA (°C)
16:35	25
16:55	35
17:05	36

**Tabla 3.** Temperaturas obtenidas con placa parabólica, volumen de 0.4 litros, ciudad de Celaya, mediciones del 28 de julio.

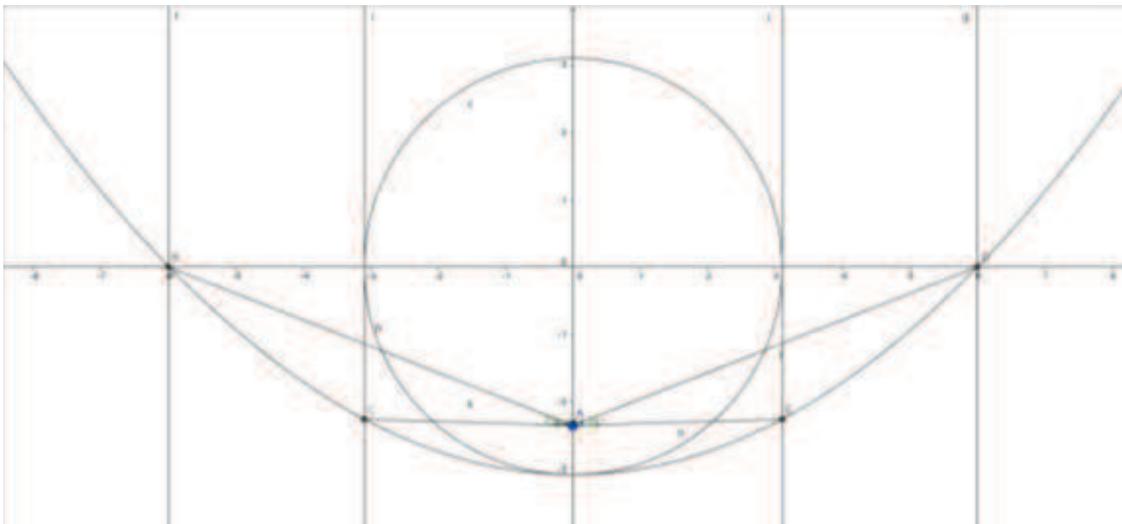
Hora	Temperatura (°C)	Temperatura ambiental (°C)
14:30	23	23
15:00	36	24
15:30	42	25
15:40	43	26
15:50	44	26
16:00	45	26
16:10	45.5	26
16:30	44	25

**Tabla 4.** Temperaturas obtenidas con placa parabólica, volumen de 0.4 litros y 1.3 litros respectivamente, ciudad de Celaya, mediciones del 28 de julio.

HORA	TEMPERATURA (°C)	TEMPERATURA AMBIENTAL (°C)	TEMPERATURA (°C)
10:00	25	20	----
10:30	30	20	----
11:00	33	22	----
11:30	38	21	----
12:00	41	19	----
12:20	44	22	30
12:50	46	23	38
13:30	47	23	44
14:30	46	23	46

**Tabla 5.** Temperaturas obtenidas con tubo completo, placa parabólica y superficie de soporte, ángulo de inclinación de 60 °C, volumen de 4 litros, ciudad de Celaya, mediciones del 28 de julio.

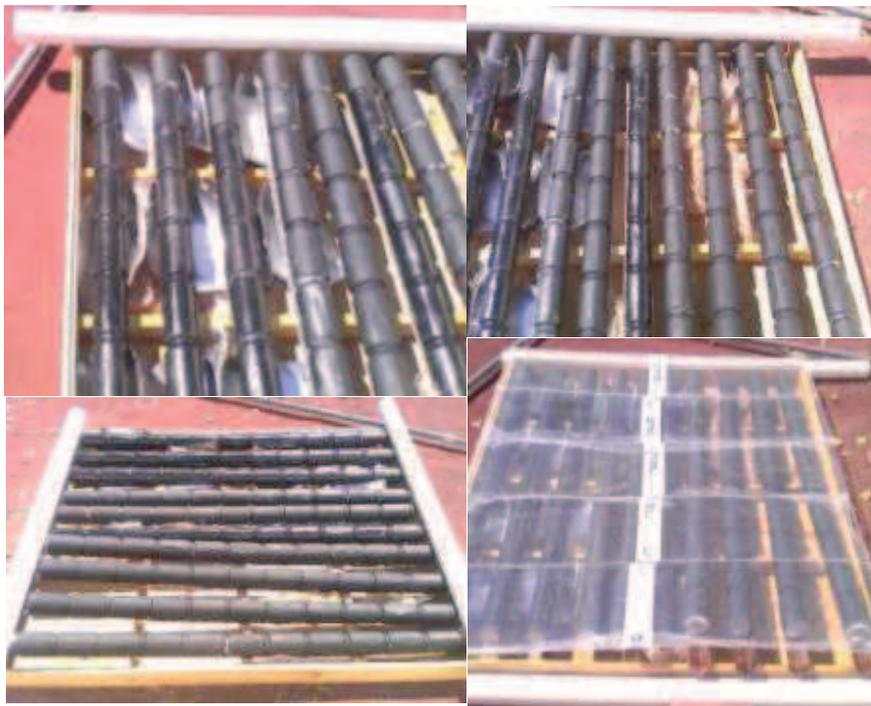
Hora	Temperatura (°C)	Temperatura ambiental (°C)
10:35	23	23
10:45	26.5	23
10:55	29	21
11:05	29.5	20
11:15	29.5	23.5
11:25	30	23.5
11:35	31	23
11:45	33	24
11:55	35	24.5
12:05	37	25
12:15	39	23
12:25	39	25
12:35	40	26
12:45	40	25.5



**Figura 5.** Análisis del tamaño de la placa reflejante parabólica para cada ducto.



*Figura 6. Prototipos anteriores de colector.*



*Figura 7. Diferentes vistas del colector más*

## **Conclusiones**

Se puede concluir que el líquido en los modelos de demostración de principio alcanza temperaturas de hasta 14 grados mayores a la temperatura ambiental; que se consigue un incremento no lineal de temperatura en función de la hora del día, llegando a tomar un comportamiento asintótico alrededor de los 47 °C; que el uso de la placa reflejante parabólica contribuye al incremento de temperatura. A su vez la simulación mediante CFD muestra un incremento de 4.75 °C en la temperatura al usar el colector modo continuo, con un caudal de 5.13 litros/minuto. Se planea realizar ajustes al prototipo para mejorar su desempeño y alcanzar mayores temperaturas en menores intervalos de tiempo.

## Bibliografía

- [1] Nan Wang, Shequan Zeng, Mi Zhou, Shuangfeng Wang. (2015)“Numerical Study of flat plate solar collector with novel heat collecting components”, *Int. Com. in Heat and Mass Transfer*, 69, 18-22.
- [2] Yuechao Deng, Yaohua Zhao, Wei Wang, Zhenhua Quan, Licheng Wang, Dan Yu.(2013)“Experimental investigation of performance for the novel flat plate solar collector with micro-channel heat pipe array (MHPA-FPC)”, *Appl. Thermal Eng.*, 54, 440-449.
- [3] Bin Zou, Jiankai Dong, Yang Yao, Yiqiang Jiang.(2016)“An experimental investigation on a small-sized parabolic trough solar collector for water heating in cold areas”, *Applied Energy*, 163, 396-407.
- [4] Ting-Ting Zhu, Yan-Hua Diao, Yao-Hua Zhao, Feng-Fei Li.(2016)“Thermal performance of a new CPC solar air collector with flat micro-heat pipe arrays”, *Appl. Thermal Eng.*, 98, 1201-1213.
- [5] Thomas Beikircher, Peter Osgyan, Manfred Reuss, Gloria Streib.(2014)“Flat plate collector for process heat with full surface aluminium absorber, vacuum super insulation and front foil”, *Energy Procedia*, 48, 9-17.
- [6] K. Devanarayanan, K. Kalidasa Murugavel. (2014)“Integrated collector storage solar water heater with compound parabolic concentrator – development and progress”, *Renew.and Sust. Energy Reviews*, 39, 51-64.
- [7] Gianpiero Colangelo, Ernani Favale, Paola Miglietta, Arturo de Risi.(2014)“Innovation in flat solar thermal collectors: A review of the last ten years experimental results”, *Renew.and Sust. Energy Reviews*, 57, 1141-1159.
- [8] D. Hernández-Pinilla, A. Rodríguez-Palomo, L. Álvarez-Fraga, E. Céspedes, J.E. Prieto, A. Muñoz-Martín, C. Prieto.(2016)“MoSi<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> absorber for high temperature solar selective coating”, *Solar Energy Mat.& Solar Cells*, 152, 141-146.
- [9] U. Diego-Ayala, J.G. Carrillo. (2016) “Evaluation of temperature and efficiency in relation to mass flow on a solar flat plate collector in Mexico”, *Renew. Energy*, 96, 756-764.
- [10] Alexios Papadimitratos, Sarvenaz Sobhansarbandi, Vladimir Pozdin, Anvar Zakhidov, Fatemeh Hassanipour. (2016)“Evacuate tube solar collectors Integrated with phase change materials”, *Solar Energy*, 129, 10-19.
- [11] Filiz Ozgen, Mehmet Esen, Hikmet Esen.(2009)“Experimental investigation of thermal performance of a double-flow solar air heater having aluminium cans”, *Renew. Energy*, 34, 2391-2398.
- [a] Datos obtenidos del banco mundial ([datos.bancomundial.org](http://datos.bancomundial.org)).
- [b] Moya Espinoza G. J. (2014) “Planta para el Procesamiento de Plásticos”, Tesis de Licenciatura, Instituto Tecnológico de Celaya, Celaya, Gto., México, 4-10.

# DISEÑO DE UN PROCESO DE BAJO CONSUMO DE ENERGÍA PARA LA PRODUCCIÓN DE DIFENIL-CARBONATO

Ana Gabriela Romero García<sup>a</sup>, Juan Gabriel Segovia Hernández<sup>a</sup>

<sup>a</sup>División de Ciencias Naturales y Exactas, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Guanajuato, 36050, México.rom\_gaby10@hotmail.com

## Resumen

Actualmente existe un creciente interés en el área de ingeniería de procesos por generar procesos más baratos, eficientes, fáciles de controlar, amigables con el ambiente y seguros. En este sentido, la intensificación de procesos surge como una consecuencia que trata de solucionar esta problemática volviéndose una de las tendencias más importantes en ingeniería química. Dadas las bondades que ofrece, la intensificación de procesos ha sido aplicada a un sinnúmero de procesos, uno de estos es el de producción de policarbonato, el cual es un polímero con un gran número de aplicaciones. Sin embargo, el uso de fosgeno en el proceso tradicional hace que éste sea muy peligroso y tóxico para el ambiente, por lo que se han buscado alternativas más seguras y amigables con el ambiente. Una de estas alternativas es el uso de difenil carbonato como precursor, sintetizado durante la reacción de transesterificación de dimetil carbonato y acetato de fenilo. Dichas reacciones de transesterificación pueden llevarse a cabo en esquemas intensificados como lo es la destilación reactiva. En el presente trabajo se realizó la optimización de diferentes esquemas de destilación reactiva para la producción de difenil carbonato, teniendo como función objetivo la minimización del consumo de energía.

**Palabras clave:** *Destilación Reactiva con Acoplamiento Térmico (TCRD); Destilación Reactiva con Recompresión de Vapor (VRRD); Destilación Reactiva con Acoplamiento Térmico y Recompresión de Vapor (VTCD)*

## Introducción

El policarbonato (PC) es un importante termoplástico en ingeniería y en la vida cotidiana, tiene una aplicación comercial muy extensa gracias a sus múltiples propiedades. Es uno de los principales materiales implementados para la fabricación de discos ópticos (CDs y DVDs), vidrios especiales tales como: vidrios para lentes, ventanas de los aviones, lentes de sol y lentes de seguridad. Otras aplicaciones importantes son: aparatos electrónicos en el hogar, partes de automóviles y equipo de oficina.

Gran parte del PC es producido mediante un proceso con fosgeno, en donde se utiliza monóxido de carbono y cloro como materias primas. El fosgeno reacciona con Bisfenol- A en una solución de cloruro de metileno, el PC producido es lavado y separado. Este proceso es fácil de operar ya

que requiere de una temperatura baja de reacción (entre 20°C y 40°C), la materia prima utilizada es barata y fácil de adquirir [1]. Sin embargo, esta ruta presenta más desventajas causar problemas ambientales severos.

Los inconvenientes de este proceso, es que el fosgeno y el cloruro de metileno son altamente tóxicos, los cuales al ser usados en grandes cantidades son una amenaza para el medio ambiente. Por otra parte se considera el uso excesivo de agua para poder realizar la separación y el lavado, entre más compleja sea la separación será necesario el uso de cantidades más grandes de agua, esto significa que se estará contaminando más agua.

Debido a estas razones, el proceso de producción de PC se ha convertido en un reto para la química verde, pues se requiere minimizar el uso y generación de sustancias peligrosas. Por lo tanto, hoy en día es de gran necesidad reemplazar la ruta de fosgeno para producir PC por un proceso alternativo amigable con el ambiente para poder satisfacer la gran demanda creciente de PC.

Actualmente se han estudiado diferentes alternativas para producir PC libre de fosgeno [2]. El Difencil Carbonato (DPC), puede ser utilizado como materia prima en la ruta alterativa para la producción de PC, de modo que se elimina el uso de fosgeno en la etapa de polimerización durante la producción de PC.

Para evitar los problemas ambientales causados por el fosgeno, se han investigado el desarrollo de procesos para la producción de PC libres de fosgenos. E principal punto de enfoque ha sido la creación de una ruta verde en la cual se lleva a cabo la transformación de dimetil carbonato (DMC) a DPC, para posteriormente reaccionar con Bisfenol-A y así producir PC [3].

La ruta más prometedora para la producción de PC emplea una reacción de esterificación entre DMC y fenil acetato (PA) para dar como resultado DPC y acetato de metilo (MA) [4] como se ilustra en la Ecuación 1.



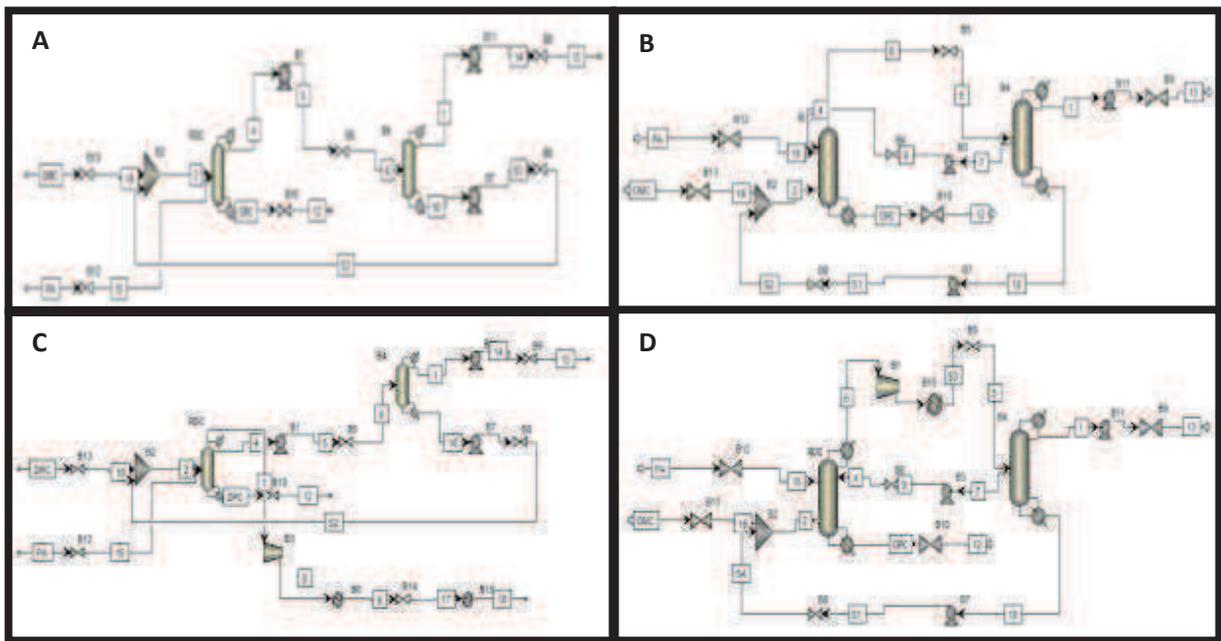
La ventaja de esta reacción es una alta constante de equilibrio, no hay formación de azeótropos, no tiene reacciones laterales (simplificando el proceso de purificación de DPC) [3].

Para la síntesis de estas reacciones se propone un sistema convencional de destilación reactiva [3] en el cual para satisfacer las especificaciones de conversión del PA y pureza del DPC en el fondo, se aumenta la carga térmica y alimentación de DMC a la columna, afectando directamente los costos de operación. De modo que para disminuir el consumo energético y no impactar en los costos de operación, se ha visto la posibilidad de emplear procesos intensificados para la producción de PC a partir de DPC.

La complejidad de estos procesos los convierte en problemas de optimización a ser resueltos. Hasta el momento, no hay ningún trabajo reportado que haga el estudio de optimización

simultánea costo-control para el proceso de destilación reactiva para la producción de DPC como precursor del PC.

Como lo muestra la Figura 1, a continuación se presentan cuatro casos de estudio de diferentes esquemas de destilación reactiva para la producción de DPC aún no reportados en la literatura: Destilación Reactiva Convencional (CRD), Destilación Reactiva con Acoplamiento Térmico (TCRD), Destilación Reactiva con Recompresión de Vapor (VRRD), Destilación Reactiva con Acoplamiento Térmico y Recompresión de Vapor (VTCD).



*Figura 1. Secuencias de destilación reactiva A) CRD, B) TCRD, C) VRRD, D) VTCD.*

En este trabajo se optimizaron diferentes esquemas de destilación reactiva para la producción de DPC, teniendo como función objetivo el consumo de energía a fin de determinar cuál es la mejor secuencia para la producción de DPC. Se espera que con la optimización de los parámetros de diseño y operación de los procesos intensificados (basados en destilación reactiva) para la producción de DPC, se obtendrán menores consumos de energía con respecto a su contraparte convencional.

## Metodología

Para esta sección se utilizó el software de simulación Aspen Plus V8.4®. Antes de comenzar propiamente con el diseño de las secuencias, se debe considerar la cinética del proceso.

Para la Ecuación 1 se propuso el comportamiento cinético de la reacción DMC con PA, siendo la Ecuación 2 la expresión correspondiente a la velocidad de reacción para la Ecuación 1 [5].

$$r_1 = k_1 C_{PA} C_{DMC} - k_{-1} C_{MPC} C_{MA} \quad (2)$$

Para este trabajo, los parámetros cinéticos utilizados se encuentran reportados en el trabajo de Cheng [3].

- Diseño de secuencias de destilación reactiva para la producción de DPC.

Estas configuraciones están conformadas por una columna de destilación reactiva (RDC) y una columna de separación (RC). Donde el reactivo más pesado (PA) se alimenta en la parte superior de la zona reactiva mientras que el reactivo más ligero (DMC) es alimentado en el fondo de la zona reactiva.

- Optimización de secuencias de destilación reactiva para la producción de DPC.

Para la parte de optimización se pretende comparar las secuencias VRRD y VTCD con las propuestas por Cheng [3].

Optimización de secuencias CRD.

La secuencia CRD no se optimizó ya que es el punto de referencia para el resto de las secuencias, fue tomada directamente de trabajo realizado por Cheng [3].

Optimización de secuencias TCRD.

Se consideró el flujo de interconexión como la variable a manipular, ya que las variaciones de este afectan directamente al consumo energético del sistema. Se varió la corriente del flujo de interconexión entre las columnas RDC y RC y se registró la carga térmica de ambas columnas para poder determinar la carga térmica total.

Optimización de secuencias VRRD.

Se consideró la presión de salida del compresor como variable a manipular, ya que esta afecta directamente al consumo energético al actuar como bomba de calor en el sistema. Se varió la presión del compresor a la salida (entre 1 y 4 atm) y se registró la carga térmica de la RDC y carga térmica del compresor.

## Optimización de secuencias VTGR.

Se consideró la presión de salida del compresor y el flujo de interconexión como variables a manipular, ya que para este sistema tanto la presión en el compresor como el flujo de interconexión afectan directamente al consumo energético del sistema.

- Análisis de costos.

Cuando el proceso está en desarrollo, no está disponible la información sobre el costo de inversión. En estos casos es necesario tener alguna estimación razonable del potencial económico del proceso en desarrollo. Por lo que el cálculo del costo de equipos es indispensable, para realizar dicho cálculo se emplea el Método de Guthrie [6].

- Análisis de las propiedades de control mediante la descomposición en valores singulares (SVD).

El uso de SVD en ingeniería química sirve como guía comparativa entre dos o más sistemas para determinar cuáles presentan mejor control. Su aplicación proporciona una medida de las propiedades de control de un sistema dinámico.

En esta sección se realizó un análisis SVD a frecuencia cero con la finalidad de evaluar las propiedades de control de cada uno de los sistemas propuestos con el fin de establecer cuál sistema presenta mejor control, alrededor del punto nominal de operación. Las secuencias con menor número de condición y mayor valor singular mínimo, serán las secuencias que presenten mejores propiedades dinámicas a primera instancia.

## Resultados

En esta sección presentan los resultados obtenidos en los diferentes estudios que se le realizaron a las secuencias de destilación reactiva propuestas. En cada una de las secciones se hace una comparación de las secuencias optimizadas en comparación de su secuencia convencional y sus diseños originales no optimizados para determinar que secuencia es la que aporta menor consumo energético, presenta menor costo y mejores propiedades de control.

*Tabla 1. Análisis comparativo de consumo energético, TAC y número de condición entre los sistemas originales y los optimizados.*

CONFIGURACIÓN	TIPO DE SECUENCIA	CONSUMO ENERGÉTICO (kW)	TAC ( \$/y )	NÚMERO DE CONDICIÓN $\gamma$
CRD	Original	945.08	899,317.82	2179.96
TCRD	Original	794.8	786,435.71	45.32
	Optimizada	734.45	765,524.35	1030.78
VRRD	Original	766.94	1,035,794.6	284.17
	Optimizada	757.06	929,090.50	131.58
VTCR	Original	653.7	887,478.64	164.5
	Optimizada	396.16	760,847.10	15110.37

- Optimización de las secuencias de destilación reactiva.

De la Tabla 1 se puede observar que la secuencia con mayor ahorro energético con respecto a la CRD es la secuencia VTCR con un 58.08% de ahorro. Se podría suponer que esta es la mejor secuencia para la síntesis de DPC al ser la de menor consumo energético. Sin embargo para poder considerarla como la mejor, es necesario realizar un análisis global de consumo energético, costos y propiedades de control para poder determinar cuál es la mejor secuencia de todas.

- Análisis de costos.

Se aplicó el Método de Guthrie a las secuencias originales y a las secuencias optimizadas para finalmente poder hacer un análisis comparativo. Para la aplicación del Método de Guthrie se tomó un tiempo de recuperación de 10 años, así mismo se utilizó un CEPCI de 557.9 el cual equivale a un ajuste de año del 2015, por último se consideraron 8400 horas de operación por año. Como se observa de la Tabla 1 las secuencias optimizadas presentaron menor costo en comparación de su correspondiente diseño original. La secuencia VTCR fue la secuencia que presentó mayor ahorro económico en comparación con su diseño original así como con respecto a la secuencia convencional. Por otra parte la secuencia VRRD representa más gasto que la secuencia convencional. Se puede decir que la secuencia VTCR presentó un mayor ahorro económico tanto contra su diseño original como contra el resto de las secuencias optimizadas y la convencional.

- Análisis de control (análisis SVD).

En la Tabla 1 el sistema que presenta mejores propiedades de control es el sistema TCRD no optimizado. En ese sentido, hablando sobre las secuencias optimizadas, a partir del análisis de

SVD la secuencia que presenta mejor control es la VRRD, debido a que este tipo de secuencias no pierden sus propiedades de control al ser optimizadas. La degradación en puntos de control sólo es aplicable para secuencias con acoplamiento térmico [7], de modo que se puede observar que la secuencia VTCR es la que presenta peores condiciones de control.

## Conclusiones

Analizando todo en conjunto se puede decir que tanto económicamente como energéticamente la secuencia VTCR es una buena propuesta a implementar para la síntesis de DPC, sin embargo presenta muy malas propiedades de control. La secuencia que le sigue en ahorro económico y energético es la secuencia TCRD. Haciendo una comparación entre ambas se puede decir que la diferencia en TAC entre ambas secuencias es de sólo 0.61% el cual es una diferencia casi nula. Ahora en términos energéticos, la secuencia TCRD consume 734.45 KW y la secuencia VTCR consume 396.16 KW, por lo que la diferencia entre ambas es del 46%, esta diferencia si es considerable sin embargo al analizar las propiedades de control, se puede decir que la secuencia TCVD presenta mucho mejores propiedades que la VTCR.

Después de haber realizado un análisis final, se comprobó, que el ahorro económico y energético son proporcionales; sin embargo, las propiedades de control son inversamente proporcionales (para las secuencias con acoplamiento térmico). Debido a que estos objetivos se encuentran en competencia el uno con el otro, es evidente que debería de haber un punto de equilibrio entre ambos objetivos en donde el control no sea tan malo y los gastos tanto energéticos como económicos no sean tan elevados.

## Bibliografía

- [1] Serini Volker, (2000) "Polycarbonates" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim.
- [2] Zhang Wei (2014). "Sustainable Polycarbonate Nanocomposites: Impact of Production Method and Composition" Journal of Chemical Information and Modeling 53(9): 1689–99.
- [3] Cheng Kai, Wang San-Jan, Wong David S.H (2013) "Steady-state desing of thermally coupled reactive distillation process for the synthesis of diphenylcarbonate" Comp. Chem. Eng. 58:263-271
- [4]Tuinstra, H.; Rand, C. L. (1994). Process for the preparation of phenyl carbonate or polycarbonates. US Patent 5349102.
- [5] Shen, R.C., Fang, Y. J., Xiao, W. D., y Zhu, K. H. (2002). "Synthesis of diphenyl carbonate from dimethyl carbonate and phenyl acetate". Petrochemical Technology, 31, 897-900 (in Chinese).
- [6] Jiménez A.,(2003) "Diseño de procesos en Ingeniería Química", Ed. Reverte. México.

[7] Márquez-Muñoz, J. G. Segovia-Hernández y S. Hernández. (2005). "Propiedades de control de esquemas de destilación alternativos a las secuencias térmicamente acopladas con columnas laterales para la separación de mezclas ternarias". Revista Mexicana de Ingeniería Química. vol. 4, núm. 3, 2005, pp. 231-240

# SÍNTESIS DE MATERIALES PARA DETECCIÓN ELECTROQUÍMICA DE ETANOL EN UN BIOSENSOR

*Talina Ulloa-Vázquez<sup>a</sup>, Pilar Herrasti-González<sup>b</sup>, María del Rosario Galindo González<sup>a</sup>*

<sup>a</sup>Depto. de Ing. Química, DCNE, Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n, Guanajuato, Gto., 36050, MÉXICO.

<sup>b</sup>Depto. de Química Física Aplicada, Universidad Autónoma de Madrid, Ciudad Universitaria de Cantoblanco, Madrid, 28049, MADRID

## Resumen

En este trabajo se ha llevado a cabo la síntesis de materiales de interés actual como son el óxido de grafeno y grafeno, los cuales están siendo altamente estudiados por sus interesantes propiedades conductoras, alta área superficial, electroactividad y capacidad de catalizar algunos procesos. En concreto, en este estudio se han empleado estos materiales para la elaboración de biosensores electroquímicos para detección de etanol, dado que son altamente compatibles con sistemas biológicos y sirven como soporte para la inmovilización enzimática, evitando así la desnaturalización del bioreceptor.

La síntesis de óxido de grafeno se realizó siguiendo una técnica modificada de Hummer. Para la obtención de grafeno se redujo el óxido de grafeno obtenido con ácido L-ascórbico. Ambos materiales fueron caracterizados por medio de técnicas como microscopía de transmisión (TEM), espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), área superficial (BET) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Para la obtener la mejor respuesta del biosensor se variaron parámetros tales como potencial aplicado, cantidad de tinta, pH del medio; encontrando que el biosensor presenta una excelente linealidad y sensibilidad cuando se utiliza óxido de grafeno a potenciales de electrodo de 0.8 V, con 40  $\mu$ L de tinta y a pH neutro en buffer de fosfatos.

**Palabras clave:** *óxido de grafeno, grafeno, electroactividad, inmovilización enzimática.*

## Introducción

El carbono surge como un elemento clave en el desarrollo de la ingeniería de materiales, mediante el desarrollo y síntesis de varias de sus formas alotrópicas, las cuales tienen diferentes aplicaciones según sus características estructurales, ópticas y eléctricas, uno de estos alotropos es el grafeno, en su forma oxidada (GO) y reducida (GRF).

El GRF puede describirse como una capa delgada en forma de anillo compuesta de seis carbonos semejante a un panal de abejas. Actualmente se han reportado varias rutas para sintetizar grafeno, por ejemplo: exfoliación micromecánica del grafito, el crecimiento epitaxial, que implica la deposición química de vapor (CVD); la intercalación química y la reducción del GO; ésta última se puede llevar a cabo mediante dos formas: química y térmica, en la primera se utilizan agentes reductores como hidrazina, alcoholes, borohidruro de sodio, ácido yodhídrico con ácido acético, hidróxido de sodio o potasio, hexilaminas, compuestos a base de azufre, vitamina C, entre otros, los cuales se encargan de degradar los grupos funcionales intercalados en la estructura del GO. En el tratamiento térmico los grupos oxigenados se reducen al someter el GO a fenómenos físicos como las microondas, la radiación de la luz, láser o por medio de corrientes eléctricas. La reducción de GO es la hoy en día es la técnica más común y práctica, además de ser la única que podría escalarse para producir grafeno industrialmente [1], es por ello que fue seleccionada.

El GRF se ha convertido en un novedoso y prometedor material para la nanoelectrónica, particularmente en el área de sensores dada su alta actividad electrocatalítica. Algunas otras propiedades que se le atribuyen son una enorme área superficial específica (2630 m<sup>2</sup>/g, dato teórico reportado para una sola hoja de grafeno), buena conductividad térmica (3000 W/mK), resistente a presiones de hasta 1060 GPa, entre otras. Una de sus ventajas es que su materia prima es de bajo costo y también que este material ocasiona menores problemas de toxicidad, lo cual resulta de vital importancia [1,2].

El GO como ya se describió es un material precedente al grafeno. Su síntesis se logra a partir de la manipulación fisicoquímica del grafito; la ruta más común para sintetizarlo en grandes cantidades es la oxidación de grafito en medio acuoso, utilizando fuertes agentes oxidantes como ácido sulfúrico, ácido nítrico, permanganato de potasio, clorato de potasio y clorito de sodio; los tres principales métodos para la oxidación del grafito son: Hummer & Offeman, Staudenmaier y Brodie, los cuales se diferencian entre ellos únicamente por utilizar diferentes agentes oxidantes durante la oxidación. Se sabe que los métodos de Staudenmaier y Hummer & Offeman producen un GO menos estable y con un alto grado de contaminación, a diferencia del de Brodie que resulta ser lo contrario, sin embargo la técnica más reportada para la síntesis de GO en las publicaciones es la de Hummer[3], por lo tanto esa fue la razón por la cual se seleccionó ésta última.

El GO es un material con un gran potencial, una de sus ventajas es que es un nanomaterial que podría obtenerse en escala industrial de manera realmente económica y sencilla en comparación con otros [4]. El GO comparte muchas de las propiedades con el grafeno y los nanotubos de carbono, sin embargo la presencia de grupos oxigenados le otorga peculiares características, sobre todo dirigidas a aplicaciones biológicas y fotocatalíticas. Generalmente se considera como un material aislante, aunque su capacidad de conducir electrones, depende mucho del porcentaje de oxidación del mismo y del método de síntesis. Se reporta un área superficial específica entre 68-161 m<sup>2</sup>/g con presencia de microporos y mesoporos [5].

En este trabajo se han utilizado ambos materiales para estudiar su comportamiento como soporte de la enzima alcohol oxidasa en la construcción de un biosensor que detecte de forma sensible y reproducible etanol.

### **Metodología**

La síntesis de GO se realizó siguiendo una técnica modificada de Hummer & Offeman [6], la cual consiste en los siguientes pasos: en un matraz de tres bocas colocado en un baño de hielo, se añadieron 46 mL de ácido sulfúrico (Karal reactivos) hasta alcanzar una temperatura de 0°C (+/- 1°C), en este momento se agregaron 2 g de grafito (Electron Microscopy Science #70230) e inmediatamente después se le adicionaron lentamente 6 g de permanganato de potasio (Sigma-Aldrich reactivos). Una vez mezclados los componentes anteriores, la reacción se llevó a una temperatura de 35°C (+/- 3°C) con agitación magnética, alcanzado este valor, se dejó reaccionar durante 2 horas. Después de este tiempo se retiró el calentamiento y se agregaron lentamente al matraz 92 mL de agua destilada (H<sub>2</sub>O), dejando la solución reaccionar por 15 minutos con agitación magnética.

De manera independiente en un vaso de precipitado, se añadieron 270 mL de H<sub>2</sub>O y 10 mL de peróxido de hidrógeno; después de los 15 minutos en agitación magnética del producto obtenido de la síntesis, esta solución se mezcló junto con el preparado de peróxido de hidrógeno. Posteriormente, la solución final se filtró con H<sub>2</sub>O destilada, hasta obtener el pH del agua con que se lavó. Hasta este punto se ha obtenido óxido de grafito, el cual se dejó secar a 65°C (+/- 2°C) por no menos de 12 horas. Para la obtención GO se preparó una solución de (0.1 g/10 mL) de óxido de grafito y H<sub>2</sub>O destilada respectivamente, la solución se sonicó en un baño de ultrasonidos (Modelo 1510R-MTH, a una frecuencia de 50-60 Hz) por un tiempo mínimo de 4.5 horas. Finalmente el producto sólido se separó por medio de centrifugación, se secó y molió hasta alcanzar un diámetro de 75 micras (malla #200).

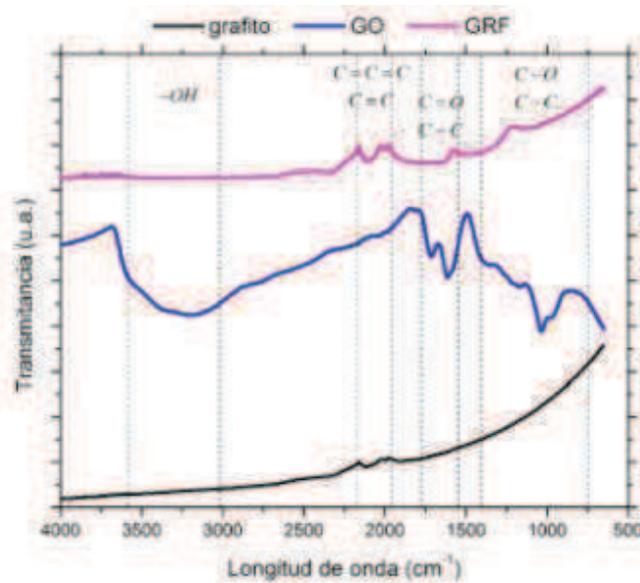
El GRF se sintetizó a partir de una reducción del GO, para ello en un matraz bola de 3 bocas se añadieron 20 mL de solución de GO 0.1 g/mL y 180 mL de agua destilada; cuando la solución alcanzó una temperatura de 95°C se agregaron 0.71 g de ácido L-ascórbico, dejando reaccionar durante 15 minutos. Posteriormente la solución se lavó con agua destilada hasta obtener el pH de ésta. El GRF se separó de la disolución por medio de centrifugación y se trató térmicamente en una estufa a 65°C por 12 horas [5].

La elaboración del biosensor requiere de varias etapas, en la primera fue necesario elaborar una tinta de cada uno de los materiales grafiticos, las cuales fueron depositadas sobre la superficie de un electrodo de carbón vítreo (CV) en combinación con la enzima Alcohol oxidasa (AlOx) proveniente de la cepa *Pichia pastoris* (SIGMA ALDRICH). Para el control del potencial y medida de la corriente se empleó un potenciostato BioLogic Science Instruments y el software

EcLab V10.39 para el tratamiento de los datos obtenidos y se usó un electrodo de Ag/AgCl y un hilo de platino como referencia y contraelectrodo, respectivamente.

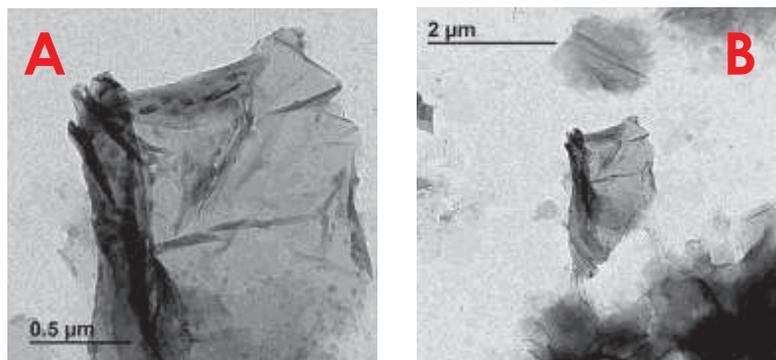
## Resultados

La figura 1 muestra los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier del grafito, óxido de grafeno y grafeno. Podemos observar que el GO presenta enlaces de tipo: alcoholes, acetilenos y carbonilos debidos a la oxidación del grafito. Los valores de intensidad de la señal cuando este compuesto es reducido para producir grafeno sufren una disminución importante indicando la total o parcial reducción de estos grupos.

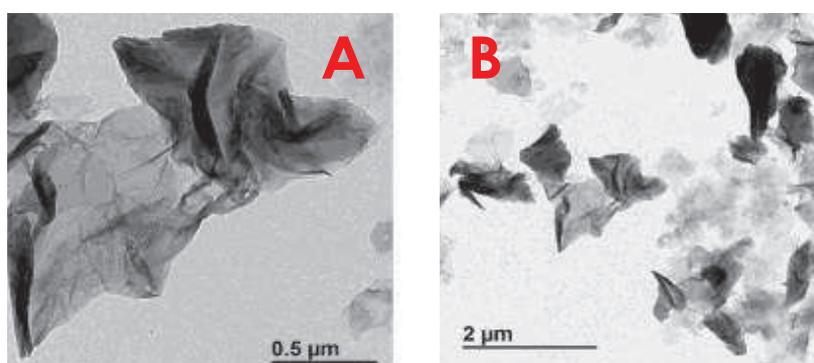


*Figura 1. Espectros de infrarrojo para los diferentes materiales gráfiticos*

Los materiales gráfiticos también fueron analizados mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). La figura 2 muestra las microfotografías TEM del GO, como se puede observar su morfología es de tipo hojuelas, la cual proviene originalmente del grafito. Un aumento en la magnificación (Figura 2B), permite apreciar que su estructura presenta aglomeraciones, o series de capas sin estructura claramente definida y con una longitud de 1 micra de ancho aproximadamente. En la figura 3 se muestran las microfotografías correspondientes al GRF. En estas imágenes nuevamente se observa una morfología de tipo hojuelas, lo cual confirma que la estructura básica del grafito se mantiene a pesar de los tratamientos fisicoquímicos aplicados. Para el caso del GRF se presenta nuevamente una estructura indefinida, pero aparentemente de menor tamaño que las hojuelas de GO; en el caso de GRF también es posible visualizar una muestra con menor cantidad de impurezas o aglomeraciones si se compara con las microfotografías de GO.



**Figura 2.** Imagen por TEM realizada a óxido de grafeno



**Figura 3.** Imagen por TEM realizada a grafeno

El cálculo del área superficial, volumen y tamaño de poro para el GO y el GRF se determinó mediante una prueba de fisisorción utilizando nitrógeno, aplicando el análisis BET. Los resultados obtenidos se reportan en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Parámetros calculados a partir de la fisisorción realizada a los diferentes materiales grafíticos

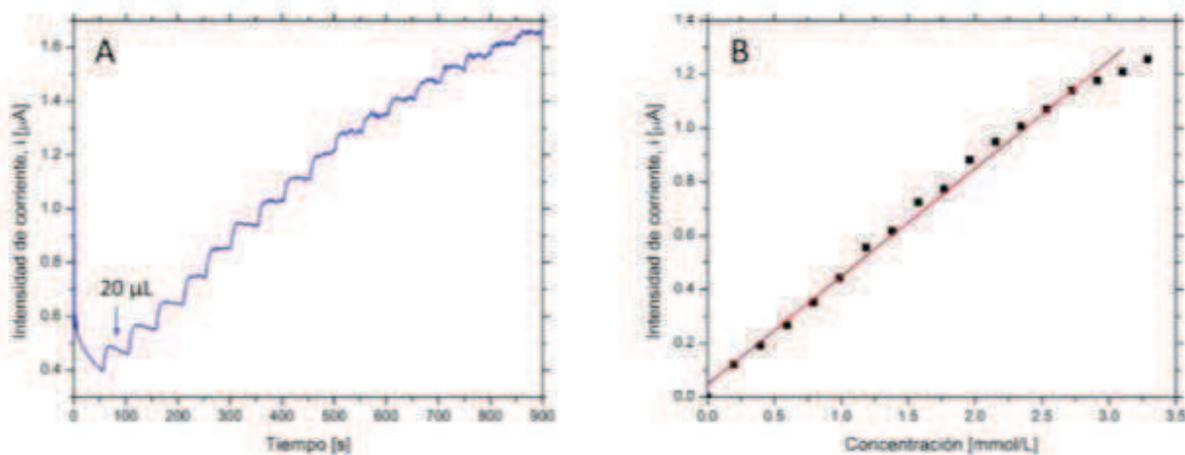
MATERIAL	ÁREA SUPERFICIAL EFECTIVA [m <sup>2</sup> /g]	VOLUMEN DE PORO [cm <sup>3</sup> /g]	DIÁMETRO DE PORO [nm]
Grafito	7.735 ± 0.085	0.0115	1.726
GO	20.866 ± 0.210	0.0335	1.423
GRF	124.784 ± 0.044	0.1378	1.939

Para calcular un valor aproximado de la conductividad de cada material se utilizó la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.

**Tabla 2.** Parámetros calculados a partir de la EIS realizada a los materiales gráficos

MATERIAL	RESISTIVIDAD MEDIDA [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	CONDUCTIVIDAD CALCULADA [s/cm]
GO	54.6016	0.01831
GRF	122.6524	0.00815

Una vez sintetizados y caracterizados los materiales en estudio, se continuó con la elaboración del biosensor siguiendo la metodología descrita. Se estudiaron ambas tintas: GO y GRF, sin embargo la tinta que presentó el mejor comportamiento para los procesos electroquímicos de óxido-reducción fue la de GO. Para el caso del GRF los resultados fueron inestables y no logran un buen factor de linealidad en el sensor, por lo que únicamente se continuó trabajando con la tinta de GO. Durante el desarrollo experimental se variaron parámetros como: el voltaje aplicado en las cronoamperometrías, la cantidad de tinta depositada sobre el electrodo, la concentración de la dilución de la enzima para la inmovilización, el pH del buffer de fosfatos utilizado como electrolito. Finalmente en la figura 4 se muestran los mejores resultados para la detección de etanol en voltajes oxidativos utilizando el biosensor, para este fueron depositados 40  $\mu\text{L}$  de tinta de GO y se aplicó un potencial de trabajo de 0.8 V, el biosensor tiene una sensibilidad de  $0.40144 \mu\text{A}/\text{mmolL}^{-1}$  y un límite de detección mínimo de 0.999 mmol/L y máximo de 3.101 mmol/L, logrando una aproximación lineal de 0.99182.



**Figura 4.** Evaluación de la detección de etanol en un biosensor con voltajes de oxidación. A) Cronoamperometría de oxidación, electrodo de CV modificado con 40  $\mu\text{L}$  de tinta de GO,  $E_w=0.8 \text{ V}$  vs Ag/AgCl, 10 mL buffer de fosfatos pH=7.4. B) Aproximación lineal de la respuesta de detección oxidativa de etanol contra señal de corriente medida.

## Conclusiones

Los resultados de las técnicas de caracterización como FTIRy TEM, permiten comprobar que el material sintetizado durante la experimentación fue el GO y GRF respectivamente, presentando en su estructura señales y formas características previamente reportadas en la literatura.

De los materiales a base de carbono sintetizados, el único que presentó buena electroactividad para la detección de etanol fue el GO.

Se comprobó que el GO es un material funcional como soporte para la enzima durante la elaboración del biosensor, dado que en ausencia del material grafítico se verificó que el biosensor no funciona y que por tanto es el efecto de la enzima inmovilizada el que es capaz de detectar el analito.

Finalmente se desarrolló un biosensor capaz de detectar etanol utilizando para ello la enzima alcohol oxidasa. Las mejores condiciones de trabajo para la detección electroquímica de etanol fueron en pH neutro, con un potencial de trabajo de  $E_w=0.8$  V, depositando 40  $\mu$ L de tinta de GO sobre el electrodo de trabajo de CV y con una concentración de enzima de 1  $\mu$ L AIOx/100  $\mu$ L en buffer fosfato para la inmovilización.

## Bibliografía

- [1] Méndez-Medrano, M. G., Torres-González, L. (2012). "GRAFENO: el alótropo más prometedor del carbono". *Acta Universitaria*, 22, (3), 20-23.
- [2] Novoselov, K., Geim, A., & Morozov, S. (2004). "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films". *SCIENCE*, 306, 666-669.
- [3] Mao, S., Pu, H., & Chen, J. (2012). "Graphene oxide and its reduction: modeling". *RSC Adv.*, 2, 2643-2662.
- [4] García-Martínez, Vanessa. (2013). "Estudio de estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo", Tesis de Maestría, Universidad de Oviedo, Oviedo, España, 43-50.
- [5] Lellala, K., Namratha, K., & Byrappa, K. (2016). "Ultrasonication assisted mild solvothermal synthesis and morphology study of few-layered graphene by colloidal suspensions of pristine graphene oxide". *Microporous and Mesoporous Materials*, 226, 522-529.
- [6] Ramos-Galicia, Lourdes; (2014). "Nanocompositos a base de resina epóxica reforzada con nanotubos de carbono y grafeno: desarrollo y análisis del desempeño", Tesis de Doctorado, Universidad de Guanajuato; Guanajuato, Gto., México, 47-49.

# EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE HIDROTALCITAS CALCINADAS MgFe PARA LA ELIMINACIÓN DE CLOROFENOLES ENSISTEMAS ACUOSOS

I.Q. José Héctor Guadalupe Mojica Calvillo<sup>a</sup>, Dra. Esthela Ramos Ramírez<sup>a</sup>, Dr. Francisco Javier Tzompantzi<sup>b</sup>, Dra. Claudia Martínez Gómez<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exacta, Universidad de Guanajuato. Noria Alta s/n Col. Noria Alta. Guanajuato, Guanajuato. C.P. 36050 MÉXICO [jhg.mojicacalvillo@ugto.mx](mailto:jhg.mojicacalvillo@ugto.mx) // [hector.mojica21@gmail.com](mailto:hector.mojica21@gmail.com) <sup>b</sup>EcoCatal, Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa. Av. San Rafael Atlixco No. 186 Iztapalapa, Ciudad de México C.P. 093340 MÉXICO

## Resumen

Los clorofenoles es una familia de compuestos químicos orgánicos utilizados en un vasto número de industrias, la mayoría de estos compuestos liberados al ambiente pasan al agua. Los clorofenoles se encuentran en los primeros doscientos sitios de la Lista de Prioridades Nacionales identificador por la Agencia de Protección Ambiental (EPA). La exposición a altos niveles de clorofenoles pueden causar daño al hígado y al sistema inmune. Debido a esto es necesario buscar alternativas de tratamiento de dichos medios acuáticos contaminados para su completa eliminación. En el presente trabajo se propone el uso de fotocatalizadores heterogéneos (alternativos al clásico TiO<sub>2</sub>) para la degradación de clorofenoles. Los materiales alternativos se sintetizaron por el método de coprecipitación con diferente relación molar Mg/Fe, los cuales fueron calcinados a 400°C.

## Palabras Clave

*Fotocatálisis, clorofenoles, hidrotalcitas, coprecipitación, óxido-mixto.*

## Introducción

En años recientes, la descarga de grandes cantidades de químicos sintéticos hacia el ambiente ha producido problemas ecotoxicológicos importantes con serias consecuencias para todos los seres vivos [1]. Dentro de estas sustancias existen los clorofenoles, que han sido clasificados como contaminantes prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos [2]. Los clorofenoles son una seria preocupación ambiental debido a su ocurrencia generalizada en los ecosistemas, se encuentran en las aguas residuales, aguas superficiales y aguas subterráneas [3]. Entre las fuentes de contaminación están: derrames accidentales, sitios de disposición de residuos peligrosos, tanques de almacenamiento o vertederos municipales; también son utilizados como bactericidas, insecticidas, herbicidas, fungicidas, preservadores de madera y como intermediarios en la producción de colorantes y farmacéuticos [4]. Otras fuentes de clorofenoles en el ambiente son los procesos de biodegradación de pesticidas y herbicidas, la degradación microbiana de herbicidas especialmente el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), el ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T) y otros pesticidas produce numerosos clorofenoles como metabolitos intermediarios de su descomposición [5]. Durante la combustión de materia orgánica los compuestos clorofenólicos se forman [6]. Los resultados han demostrado que los clorofenoles

se forman durante la incineración de desperdicios municipales [7]. Los clorofenoles son el mayor grupo de contaminantes de preocupación ambiental debido a su toxicidad y uso extensivo [8]. Los clorofenoles (CPs) incluyen fenoles mono-, di-, tri-, tetra- and penta-clorados (CP, DCP, TCP, TTCP y PCP, respectivamente), entre los 19 posibles congéneres de clorofenoles, el 2-clorofenol (2-CP), 2,4-diclorofenol (2,4-DCP), 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCP) y pentaclorofenol (PCP) se encuentran en la Lista de Contaminantes Prioritarios de la Agencia de Protección Ambiental (ATSDR) [2]. El 2-CP, el 2,4-DCP y el 2,4,6-TCP son ampliamente escogidos como precursores para la manufactura de otros productos clorofenólicos y el 2,4-DCP, 2,4,6-TCP y el PCP son usados como pesticidas, herbicidas, fungicidas, molusquicidas, acaricidas, bactericidas e inhibidores de moho [4, 7]. Además, el 2-CP, el 4-CP, el 2,4-DCP y el 2,4,6-TCP son los clorofenoles más significativos formados como subproductos de la cloración del agua [5]. Un número de métodos físicos, químicos y biológicos han sido utilizados para eliminar clorofenoles de efluentes industriales y ninguno de estos métodos o combinaciones de ellos han logrado su completa mineralización [9]. La mayoría de los contaminantes orgánicos son resistentes a los tratamientos químicos y biológicos tradicionales, por esta razón otros métodos han sido estudiados como una alternativa; de estos los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) constituyen probablemente la mejor opción para destruir estos contaminantes [10]. Los POAs han sido definidos, en general, como aquellos procesos de oxidación en fase acuosa que están basados, ante todo por la intermediación del radical hidroxilo en el mecanismo resultante en la destrucción del contaminante objetivo [11]. Los POAs proveen la ventaja de mineralizar los contaminantes y sus intermediarios; a pesar de que los POAs incluyen electrólisis, ozonación, oxidación Fenton y fotólisis, la fotocatalisis heterogénea es una técnica prometedora para la eliminación de compuestos recalcitrantes, siendo el  $\text{TiO}_2$  el material comúnmente empleado; además del óxido de titanio, algunos fotocatalizadores como el  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$  y  $\text{SnO}_2$  han sido probados en los POAs [12]. Sin embargo, en años recientes en la búsqueda de nuevos materiales asequibles y amigables con el ambiente, los Hidróxidos Dobles Laminares (HDLs) han atraído considerablemente la atención como una buena alternativa para la degradación de compuestos orgánicos [13]. En la fotocatalisis heterogénea se emplean óxidos simples o mixtos semiconductores; dentro de los compuestos empleados como precursores de óxidos los HDLs han mostrad ser una opción para obtener materiales fotocatalíticamente activos [14]. Los HDLs son una clase de arcillas aniónicas sintéticas cuya estructura puede ser descrita como láminas tipo brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) donde algunos de los cationes divalentes han sido reemplazados por iones trivalentes, dando a las láminas una carga positiva [15]. Los llamados compuestos tipo-hidrotalcita poseen la fórmula general  $[\text{M}(\text{II})_{1-x}\text{M}(\text{III})_x(\text{OH})_2][\text{A}_{x/n}^-\text{H}_2\text{O}]$  donde  $\text{M}^{2+}$  es el ion metálico divalente ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ ) y  $\text{M}^{3+}$  es el ion metálico trivalente ( $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Fe}$ ), A es el anión interlaminar ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ); la carga positiva generada por la sustitución de una parte de los cationes divalentes por los trivalentes en las láminas tipo-brucita se compensa por la presencia de aniones en el espacio interlaminar [16]. Los HDLs han sido utilizados en un amplio rango de aplicaciones tecnológicas como adsorbentes, agente anti-ácido, compositos híbridos, retardantes de flama y aditivos de PVC [17]. Los óxidos mixtos obtenidos por la descomposición térmica han sido empleados como catalizadores y soportes catalíticos debido a su alta área específica, propiedades

básicas y estabilidad estructural. Existen diversos métodos para su preparación, siendo el proceso de coprecipitación uno de los métodos más sencillos de realizar en el laboratorio. En este trabajo se muestran los resultados (parciales) obtenidos al emplear hidrotalcitas (sintetizadas por el método de coprecipitación) con diferente relación Mg/Fe calcinadas a 400°C como catalizadores en la degradación fotocatalítica del 2,4-diclorofenol en fase acuosa empleando radiación ultravioleta como fuente de luz.

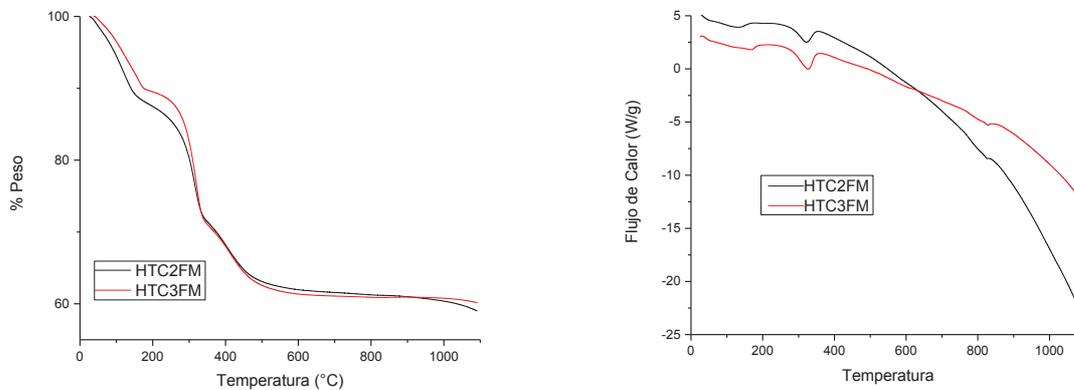
### **Metodología**

Las hidrotalcitas con diferente relación molar Mg/Fe se obtuvieron por el método de coprecipitación; se disolvieron en agua las cantidades estequiométricas de nitrato de magnesio [ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (como fuente del catión divalente)] y de nitrato de hierro [ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (como fuente del catión trivalente)] y se dispusieron en una bureta; en otra bureta se cargó la solución básica de NaOH. Ambas soluciones se dosificaron lentamente y con agitación constante a un vaso de precipitados, manteniendo un pH alcalino alto y a temperatura ambiente. Los productos sólidos se lavaron, secaron y calcinaron a 400°C. Los materiales fueron identificados como HT-1, HT-2 y HT-3 correspondientes a las relaciones 1, 2 y 3. Las hidrotalcitas secas y calcinadas se caracterizaron fisicoquímicamente. Los análisis térmicos se llevaron a cabo en un Termoanalizador TA Instruments a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de aire a una velocidad de 100mL/min. Los difractogramas fueron obtenidos en un difractor de polvos INEL Equinox acoplado a un ánodo de cobre y usando una radiación monocromática de  $\text{CuK}_\alpha$  cuya longitud de onda ( $\lambda$ ) es de 1.5418Å. También fueron analizados por espectroscopía de infrarrojo para determinar los grupos funcionales en la superficie en un equipo. La fotodegradación se llevó a cabo en un reactor tipo batch a temperatura ambiente con agitación magnética continua, flujo de aire de 2mL/s y 200mg de catalizador. Una solución acuosa (200mL) que contenía 40ppm del 2,4-DCP (Aldrich) se irradió con una lámpara UV-lamp-Pen-Ray (UVP) con una radiación de 254nm y emisión de 2.5mW/cm<sup>2</sup>, colocada en un tubo de cuarzo, sumergido en la solución. El procedimiento general de la reacción fue el siguiente: la solución de 2,4-DCP con catalizador se agitó en la oscuridad (luz UV-off) durante 1h y se tomó una muestra para verificar la adsorción de la molécula, posteriormente se irradió con luz UV y el progreso de la reacción se siguió hasta la desaparición del 2,4-DCP en función del tiempo usando un espectrofotómetro de UV-Vis Cary 100 siguiendo su longitud de onda característica ( $\lambda=285\text{nm}$ ).

### **Resultados**

Los perfiles de descomposición térmica de las hidrotalcitas HT-2 y HT-3 se muestran en la Figura 1. Como puede observarse los patrones de ambas muestras son muy similares, mostrando picos de reacciones endotérmicas. La primera reacción ocurre alrededor de los 100°C atribuido a la desorción de agua del solvente sorbida en el material. La segunda reacción centrada en los 200°C corresponde a la eliminación del agua interlaminar fuertemente ocluida en los sólidos. La tercera reacción ocurre cerca de los 400°C atribuida a la eliminación de los iones carbonato interlaminares y descomposición de los grupos hidroxilo superficiales. Los materiales son

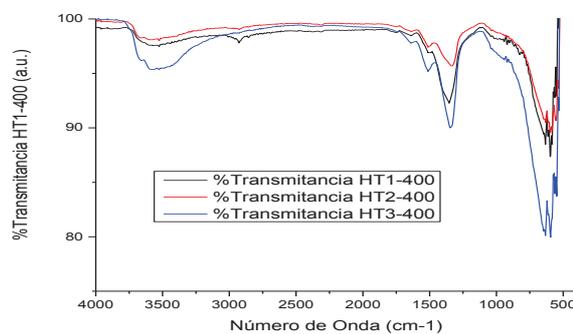
estables térmicamente a temperaturas mayores 450°C con una pérdida total de masa donde la estructura laminar colapsa para formar la espinela de óxido mixto de Mg/Fe y la periclasa (MgO).



**Figura 8.** Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Térmico Diferencial (DTA) de las hidrotalcitasMgFe

Con el estudio del perfil de descomposición térmica de las hidrotalcitas sintetizadas se determinó que la temperatura de activación óptima fue de 400°C para asegurar que el sólido está en la fase más activa para la fotocatalisis en la forma de óxido mixto.

Los espectros de FT-IR de los sólidos calcinados a 400°C se muestran en la Figura 2, y como se observa los tres catalizadores son muy similares en su comportamiento. Se observa una banda centrada en los 3500cm<sup>-1</sup>debida a las vibraciones OH-OH<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O-OH<sub>2</sub> cuando el OH se encuentra asociado con grupos de agua por puentes de hidrógeno. La banda a 1300cm<sup>-1</sup> es atribuida al ion carbonato. La zona comprendida entre los 500 y 1000cm<sup>-1</sup> es característica de los octaedros que forman la lámina.



**Figura 9.** Espectros de FT-IR para los fotocatalizadores calcinados a 400°C

Los patrones de difracción de rayos-X de los precursores sintetizados por el método de coprecipitación se muestran en la Figura 3. Los tres patrones son semejantes entre ellos, aumentando la cristalinidad al aumentar la relación molar lo que implica un mejor arreglo cristalino debido a la disminución del catión trivalente dentro de la red. Las señales características están en los ángulos  $2\theta$  de 11.5 (003), 23 (006), 34 (012), 38 (015), 45 (018), 59.5 (110) y 61 (013) correspondientes a la fase *coalingita* con tarjeta del PDF [26-1217].

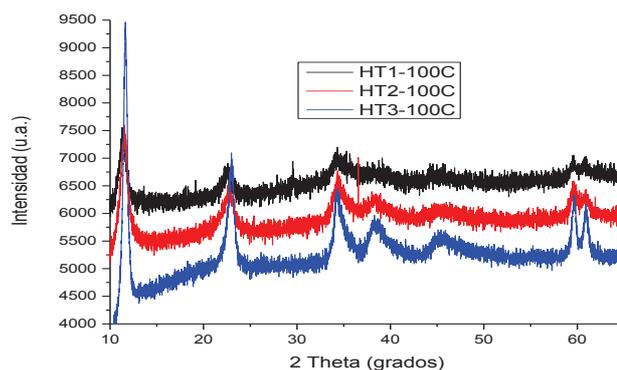


Figura 10. Difractogramas de las Hidrotalcitas obtenidas por coprecipitación.

Los resultados de la fotodegradación se pueden observar en la figura 4 que corresponden a las muestras HT-1, HT-2 y HT-3. La reacción se siguió por espacio de 180 minutos a la longitud de 284nm y se ve el decaimiento en la intensidad de dicha banda lo que indica la degradación del contaminante. Tal como se puede observar el catalizador más activo es el HT-3 ya que la degradación se lleva a cabo de manera más rápida que en el HT-1 y HT-2 que lo hacen de una manera mucho más gradual y lenta.

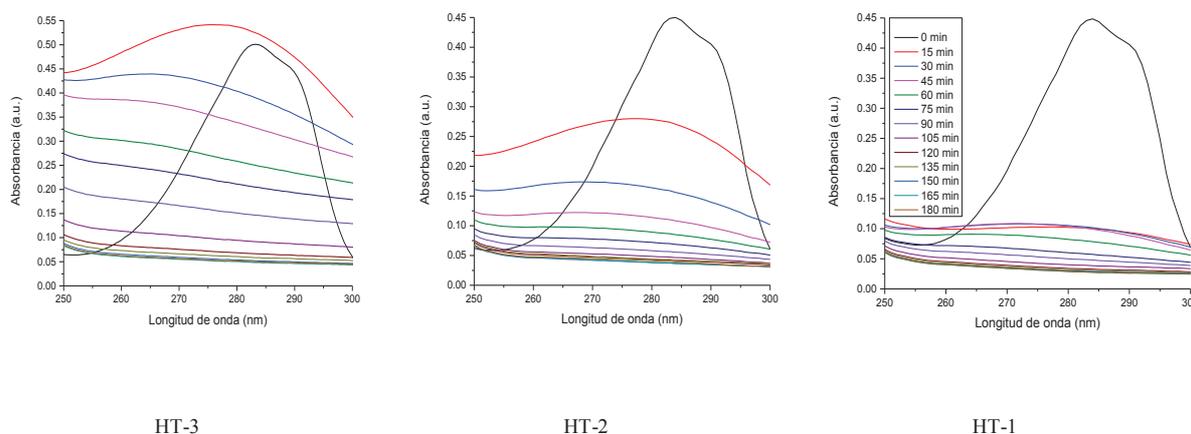


Figura 11. Espectros de UV-Vis de la degradación fotocatalítica del 2,4-DCP para los catalizadores óxidos mixtos a 400°C

## Conclusiones

Hasta el momento se ha verificado que la síntesis ha producido verdaderas estructuras tipo hidrotalcita (DRX). Los catalizadores fueron activados térmicamente a 400°C utilizando los resultados del TGA/DTG realizado. La síntesis es bastante reproducible al comparar los difractogramas y los espectros de infrarrojo. Los fotocatalizadores han demostrado ser útiles para la degradación del 2,4-DCP. Para generar conclusiones con respecto a los materiales aún faltan hacer algunas caracterizaciones como Adsorción-Desorción de Nitrógeno, la Espectroscopía de Ultravioleta-Reflectancia Difusa y realizar el tratamiento matemático de la degradación fotocatalítica.

## Bibliografía

- [1] Furukawa, K. (2006) "Oxygenases and dehalogenases: molecular approaches to efficient degradation of chlorinated environmental pollutants" *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 70, 2335-2348.
- [2] ATSDR (2007) "Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act (CERCLA) Priority List of Hazardous Substances.
- [3] Samanta, S.K., Singh, O.V., Jain, R.K. (2002) "Polycyclicaromatic hydrocarbons: Environmental pollution and bioremediation" *Trends. Biotechnol.* 20, 243-248.
- [4] Yang, C., Lee, C., (2008) "PentachlorophenolcontaminationgroundwaterbioremediationusingimmobilizedSphingomonascellsinoculation in the biorreactor system" *J. Hazard. Mater.* 152, 159-165.
- [5] Czaplicka, M. (2004) "Sources and transformationsofchlorophenols in the natural environment" *Sci. Total Environ.* 322, 21-39.
- [6] Al-Thani, R.F, Abd-El-Haleem, A.M., Al-Shammri, A. (2007) "Isolation, biochemical and molecular characterizationof 2-chlorophenol-degrading Bacillusisolates" *Afr. J. Biotechnol.* 6, 2675-2681.
- [7] El-Sayed, W.S., Ismaeil, M., El-Beih, F. (2009) "Cloning and nucleotidesequenceanalysisofcatalyticdomainencodingsequenceofmulticomponentphenolhydroxylasefrom Pseudomonas aeruginosa AT2 and Alcaligenessp." *OS2. Res. J. Cell Mol. Biol.* 3, 20-27.
- [8] Häggblom, M.M., Bossert, L.D. (2003) "Halogenatedorganiccompounds - a global perspective" In: Häggblom, M.M, Bossert, L.D. (Eds), *Dehalogenation: MicrobialProcesses and EnvironmentalApplications-* KluwerAcademicPublishers, Boston, Mass, pp.3-29.
- [9] La Rotta, C.E., D'Elia, E., Bon, E.P.S. (2007) "Chloroperoxidasemediatedoxidationofchlorinatedphenolsusingelectrogeneratedhydrogenperoxide". *Electon, J. Biotechnol.* 10, 24-36.
- [10] Esplugas, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E., Rodríguez, M. (2002) "Comparisonofdifferentadvancedoxidationprocessforphenoldegradation" *WaterResearch* 36, 1034-1042.
- [11] Ollis, D. (1993) "Comparativeaspectsofadvancedoxidationprocesses: emergingtechnologies in wastemanagement II" *ACS Symposium Series* 518. Washington, DC. pp. 18-34.
- [12] Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D. (2009) "Removalof residual pharmaceuticalsfromaqueoussystemsbadvancedoxidationprocesses" *Environ. Int.* 35, 402-417.

- [13] Jácome-Acatitla, G., Tzompantzi, F., López-González, R., García-Mendoza, C., Alvaro, J.M., Gómez, R. (2014) “*Photodegradation of sodium naproxen and oxytetracycline hydrochloride in aqueous medium using as photocatalysts Mg-Al calcined hydrotalcites*” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 277, 82-89.
- [14] Ramos-Ramírez, E., Martínez-Gómez, C., Tzompantzi-Morales, F., del Ángel-Montes, G.A., Mendoza-Damián, G., Gutiérrez-Ortega, N.L. (2015) “*Degradación del 2,4,6-Triclorofenol usando hidrotalcitas calcinadas Mg/Al como fotocatalizadores*” *Superficies y Vacío* 28 (3) 92-98.
- [15] Cavani, F., Trifiro, F., Vaccari, A. (1991) “*Hydrotalcite-type clays: Preparation, Properties and Applications*” *Catal. Today*, 11, 173.
- [16] Joseph, W.B., Paul, S.B., Jiang, J., Lou, S., Yarberr, F. (1999) “*Layered Double Hydroxide stability. I. Relative stabilities of layered double hydroxides and their simple counterparts*” *Chem. Mater.* 11. 303-307.
- [17] Kim, I., Yamashita, N., Tanaka, H. (2009) “*Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products during UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatments*” *Chemosphere*. 77, 518-525.

## OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE ANODIZADO EN PIEZAS DE ALUMINIO A NIVEL PLANTA PILOTO.

*Samantha Valencia Rodríguez<sup>a</sup>, Mario Alejandro Rodríguez Rivera<sup>b</sup> Ma. Del Rosario Galindo González<sup>c</sup>*

<sup>a</sup>Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, Guanajuato, Guanajuato, 36050, MÉXICO [samantha.valrod@gmail.com](mailto:samantha.valrod@gmail.com)

<sup>b</sup>Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia, Centro de investigaciones en Óptica, Lomas del Bosque 115, Lomas del Campestre, León, Guanajuato, 37150, MÉXICO

<sup>c</sup> Académica de Cátedras CONACYT asignada a DCNyE, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, Guanajuato, Guanajuato, 36050, MÉXICO.

### Resumen.

El anodizado es un proceso electroquímico utilizado de manera industrial principalmente para proteger contra la corrosión el aluminio y sus aleaciones. Se basa en la electroformación de una capa de óxido, empleando la misma pieza a recubrir, como ánodo de sacrificio, de ahí proviene su nombre. En éste trabajo se utilizaron piezas de aluminio 6061, se estudiaron diferentes tipos de preparación de la superficie y su influencia en las propiedades de material final. Para la etapa del anodizado electroquímico, se probaron los siguiente electrolitos: ácido sulfúrico, ácido oxálico, ácido fosfórico, ácido tartárico y ácido cítrico. Se realizó un estudio comparativo entre diferentes electrolitosempleando la técnica de voltamperometría lineal que nos permite evaluar de manera rápida las condiciones para obtener una capa porosa de óxido de aluminio, sobre cada una de las piezas. Algunos otros parámetros que se consideraron fueron: la concentración del electrolito, el tiempo de anodizado y la temperaturapuesto que afectan notablemente. Como resultado de este trabajo se presentan las mejores condiciones para anodizar piezas de aluminio con una capa porosa uniforme, que mejora las propiedades mecánicas y proporciona una superficie apta para la adherencia de anilinas.

**Palabras clave:** *Anodizado, optimización, técnicas electroquímicas.*

### Introducción

El aluminio forma una capa natural de óxido de aluminio en la superficie, lo cual brinda protección a la pieza y modifica considerablemente algunas de sus propiedades como la conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión. De manera artificial se fabrican películas de óxido de mayor espesor y con mejores características de protección. [1] La capa de óxido que se genera sobre la superficie del material es formada a expensas del mismo material. Es decir, primero hay una degradación de la superficie y posteriormente un depósito de la capa de óxido. [2] Durante el anodizado de aluminio se forman dos tipos diferentes de película de óxido: una película anódica de tipo barrera, y una película porosa de óxido. [3] Las características de la capa

de óxido formada anódicamente son: unión sólida con el metal base, acción protectora frente a la corrosión, capacidad de coloración e impregnación, dureza, resistencia al desgaste y a la abrasión, acción aislante, resistencia a la temperatura. [2,4]

Debido a que el incremento de la concentración del electrolito y la temperatura generalmente aumenta la velocidad de crecimiento de la capa tipo barrera son efectos interdependientes, la predicción del comportamiento del anodizado y la optimización de ciclos prácticos de anodizado son una difícil tarea y requieren un extensivo esfuerzo experimental. Por estas razones el anodizado potenciodinámico fue propuesto en 2013 por M. Curioni y col. como una herramienta práctica para la optimización en procesos de anodizado debido a que esta técnica muestra la relación entre tipo de electrolito, la concentración del mismo y el potencial de anodizado en un solo análisis. [5]

La voltamperometría lineal nos permite observar el potencial de oxidación en el proceso de anodizado. De ésta manera se puede hacer una comparación del requerimiento energético que necesita cada electrolito seleccionado para formar la capa anódica.

### **Metodología**

La parte experimental de ese trabajo se dividió en dos etapas. La primer parte consistió en la selección del electrolito adecuado, la optimización de la concentración del electrolito y la velocidad de barrido, para lo cual se usaron técnicas de electroquímicas como la voltametría de barrido lineal y potencial de circuito abierto. Todas las pruebas electroquímicas se realizaron en una celda convencional de tres electrodos, usando como electrodo de trabajo una placa de aluminio 6061 con un área de 0.5x0.5cm, un electrodo de referencia de saturado de calomelanos y como contra electrodo se utilizó un alambre de platino. Se prepararon 150 ml de las siguientes soluciones: ácido sulfúrico 0.4 M, ácido fosfórico 0.4 M, ácido oxálico 0.3 M, ácido cítrico 0.3 M y ácido tartárico 0.3 M. Se realizaron las pruebas de potencial de circuito abierto y voltamperometría lineal a cada electrolito. La segunda parte consistió en estandarizar las condiciones del proceso de anodizado para lo cual, se evaluaron tres tipos de preparación de la superficie. Para tratamiento mecánico se usaron lijas de diferentes granos, para la limpieza ultrasónica se usó como disolvente acetona y se sonicó durante 5 minutos a 37 Hz y para la limpieza de líquidos alcalinos se utilizó hidróxido de sodio al 5% m/v. Se comparó el resultado obtenido por cada método, se evaluó la factibilidad técnica. Finalmente, se anodizaron y tintaron piezas de aluminio aleación 6061 con el electrolito y la concentración del electrolito seleccionados en la primer parte. El tiempo de anodizado fue de 50 minutos y se probaron los siguientes intervalos de temperatura: 0-13°C, 24-25°C, T>28°C.

Como parte de la caracterización se realizaron Espectroscopias de Impedancia Electroquímica y unas micrografías SEM. Esto con la finalidad de observar con más detalle las características de la capa anódica.

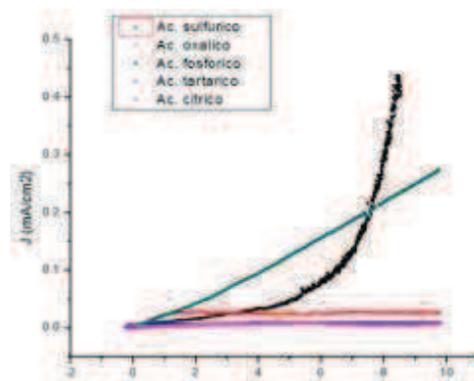
## Resultados

En la tabla 1 se resumen las ventajas y desventajas de los métodos probados. El método de preparación de la superficie que se seleccionó fue el de inmersión en líquidos alcalinos debido a que es el más viable técnica y económicamente.

*Tabla 2. Resumen de resultados de la preparación de la superficie.*

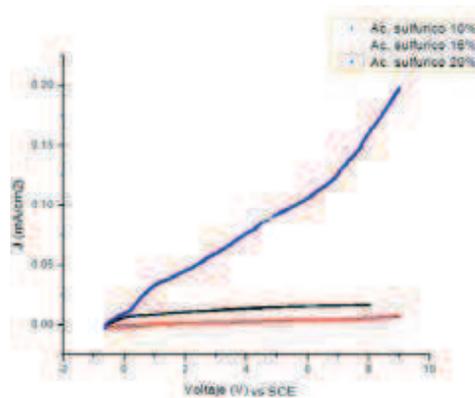
Método	Ventajas	Desventajas
Tratamiento mecánico	Elimina rastros del maquinado	Requiere mucho tiempo, cara a largo plazo
Limpieza ultrasónica	Rápido, tiempo de sonificado corto	No elimina los rastros de maquinado, no elimina tan fácilmente la grasa
Inmersión en Líquidos alcalinos	Es económico y rápido	Desprende valores tóxicos

Voltamperograma lineal obtenido al emplear  $H_2SO_4$  como electrolito (Figura 1), muestra un incremento continuo y no brusco en la densidad de corriente, conforme se incrementa el potencial, lo que indica que la oxidación sobre la superficie del aluminio está llevando a cabo de manera controlada. Éste es el electrolito con menor potencial de oxidación, cuyo valor es de 8.4 V aproximadamente, mientras que el resto de los electrolitos tienen un potencial de oxidación mayor a 10 V.



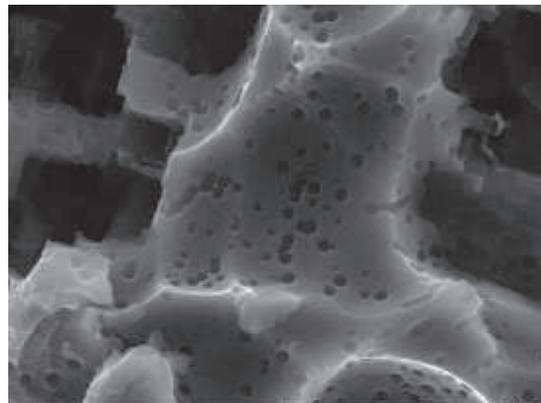
*Figura 1. Respuesta electroquímica del electrodo de trabajo (pieza de aluminio 6061) al anodizado potenciodinámico con distintos electrolitos.*

Empleando como electrolito soporte ácido sulfúrico a una concentración del 20% v/v se presenta un potencial de oxidación de aproximadamente 8.5 V, es decir, a este voltaje comienza a formarse la capa anódica. Ver figura 2. Por lo que se considera la concentración óptima para la generación de una capa de óxido uniforme y controlado sobre la pieza de aluminio. El resto de las soluciones presentan un potencial de oxidación mayor a 10 V.



**Figura 2.** Respuesta electroquímica del electrodo de trabajo (pieza de aluminio 6061) a ácido sulfúrico al 10% v/v, 16%v/v y 20% v/v.

La pieza anodizada con ácido sulfúrico que se observa en la micrografía de SEM (Figura 3) muestra una capa anódica porosa aunque no presenta uniformidad, esto se debe a la naturaleza del metal base. Esto coincide con los resultados de la voltamperometría lineal que muestran que el ácido sulfúrico se oxida a potenciales menores, lo cual significa que se empieza a formar la capa anódica a menores potenciales.



**Figura 3.** Micrografía SEM del anodizado potenciodinámico usando como electrolito Ácido sulfúrico.

Las pruebas de impedancia realizadas a los cinco electrolitos y a la pieza de aluminio sin anodizar muestran que hay una variación de la resistencia eléctrica posterior al anodizado. Todas las piezas fueron sometidas a anodizado potenciodinámico en un tiempo pequeño por lo que la capa anódica formada dependió del electrolito usado. Para electrolitos con potenciales de oxidación pequeños se observó la formación de una capa anódica porosa. Para electrolitos con

potenciales de oxidación altos, se observó la formación de una capa tipo barrera. Como se presenta en los espectros de impedancia (Figura 4).

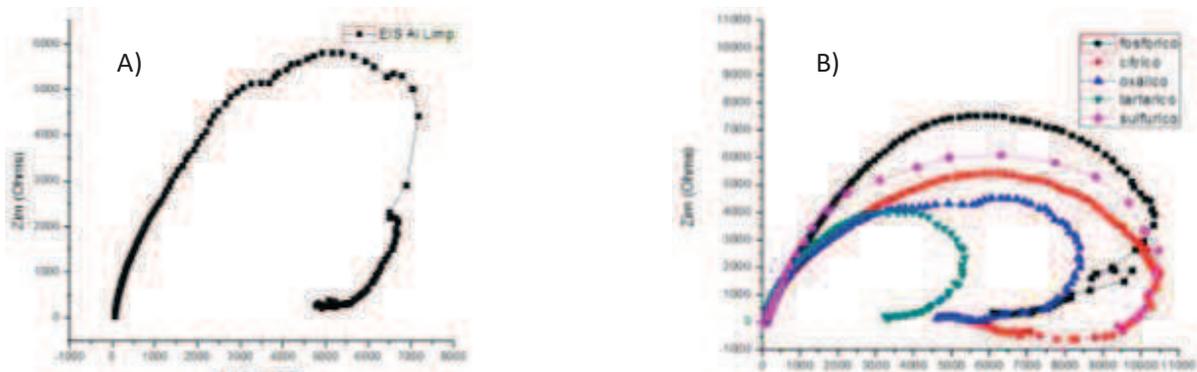


Figura 4. A) Grafica de EIS de una pieza de aluminio sin anodizar. B) Grafica de EIS para los distintos electrolitos usados.

Los espectros de impedancia corroboran los resultados obtenidos por voltamperometría lineal y SEM (Figura 5), el espectro para el caso cuando se utiliza ácido sulfúrico al 20 % es claro, continuo y homogéneo en un amplio intervalo de frecuencias. En el caso de la concentración más baja, que corresponde al 10 %, el espectro de impedancia muestra dos bucles y un comportamiento muy similar al de la pieza sin anodizar, lo que indica que la formación de la capa no es homogénea, que está en la tipo barrera, lo cual vuelve al material un aislante y además hay zonas similares a la pieza de aluminio sola.

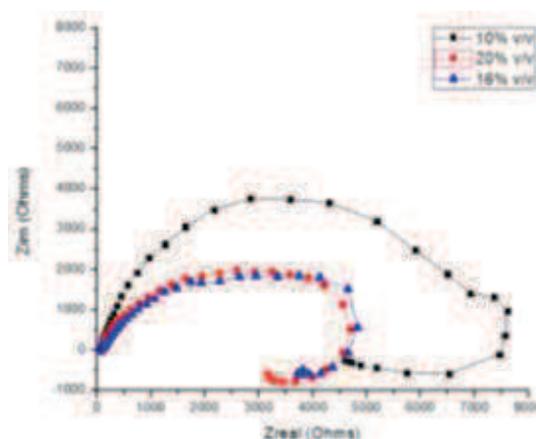


Figura 5. Grafica de EIS para ácido sulfúrico a concentraciones de 10% v/v, 16% v/v y 20% v/v.

## Conclusiones.

Con base a los resultados obtenidos de la experimentación se estableció que las condiciones óptimas para operar y generar una capa anódica tipo porosa son las que se describen en la tabla

2. Entre cada etapa se debe realizar un enjuague con agua destilada para evitar contaminar la solución de la siguiente etapa con residuos de solución de la etapa anterior.

*Tabla 3. Condiciones óptimas para el proceso de anodizado.*

Preparación de la superficie				
Etapa	Reactivo	Concentración	Temperatura	Tiempo
<b>Limpieza con líquidos alcalinos</b>	Hidróxido de sodio	5% m/v	50-60°C	1 minuto
<b>Neutralización</b>	Ácido clorhídrico	50% v/v	Temperatura ambiente	15 segundos
<b>Anodizado</b>	Ácido sulfúrico	20% v/v	24-15°C	50 minutos
<b>Tintado</b>	Anilina negra	8 g/L	60-70°C	15 minutos
<b>Sellado</b>	Agua destilada	--	90-100°C	10 minutos

Se establecieron las condiciones estandarizadas, con lo que se redujo el número de piezas producidas con defectos.

Debido a las reacciones que toman lugar durante las diferentes etapas del proceso de anodizado, es necesario reemplazar las soluciones de trabajo cada determinado tiempo. Éste tiempo está determinado por la producción.

## Bibliografía.

- [1] Coello Naranjo, L. (2006). *“Diseño y optimización de una línea de anodizado cromo para piezas de aluminio en la industria aeronáutica.”* Tesis de licenciatura. Universidad de Cádiz, Provincia de Cádiz, España, 5-7.
- [2] Ramírez Medina, L.J. (2010) *“Fatiga de aleaciones de aluminio aeronáutico con nuevos tipos de anodizado de bajo impacto ambiental y varios espesores de recubrimiento.”* Tesis de doctorado. Universidad de Coruña, Coruña, España. 15-16.
- [3] Rubio Alcaraz F. (2015) *“Diseño de celda electroquímica automatizada, para inducir el crecimiento de membranas nanoporosas en aluminio.”* Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma de México, Ciudad de México. 6-7.
- [4] Beltrán Martínez, A.M. (2014). *“Estudio sobre el proceso de anodizado de aluminio y de una aleación Al-Mg-Si.”* Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma de México, Ciudad de México. 24-25
- [5] Curioni M. et al. (2012) “Optimization of anodizing cycles for enhanced performance”, *Surface Interface Analysis*, 45, 1485-1489.

# SÍNTESIS DE UNA PLANTA DE TRATAMIENTO DE RESIDUOS SÓLIDOS CONTAMINADOS CON Cr (VI)

Jesús Miguel Zamudio Lara <sup>a</sup>, Héctor Hernández Escoto<sup>a</sup>

<sup>a</sup>División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n, Guanajuato, Guanajuato, 36050, MÉXICO. jmzl05@hotmail.com

## Resumen

En este trabajo se costearon diseños básicos de plantas de tratamiento de agua contaminadas con Cr(VI). Para ello se supuso cierto volumen con cierta “alta” concentración de Cr(VI) de efluente a limpiar, y se supuso que se tiene un proceso de reducción de Cr(VI) a Cr(III) con cierta capacidad, y para cada uno de los diversos escenarios se plantearon diferentes configuraciones de planta. A las diversas configuraciones se evaluó el costo, y en base a esto se puede visualizar cómo varía la configuración de plantas de tratamiento y su costo de acuerdo a las diferentes capacidades del proceso y del volumen. De las tendencias de costos se puede decir que el factor más importante en el costo de una planta de tratamiento corresponde a la capacidad de reducción de Cr(VI) a Cr(III) del proceso.

**Palabras clave:** *Planta de tratamiento de agua, Reducción de Cr(VI) a Cr(III), Costo de inversión, Dimensionamiento de equipo.*

## Introducción

El cromo es un metal de transición localizado en el grupo VI-B de la tabla periódica. Aunque es capaz de existir en varios estados de oxidación, las formas más estables y comunes son el Cr(III) y Cr(VI) las cuales presentan propiedades muy diferentes. Cr (VI), considerado como la forma más tóxica del cromo, está usualmente asociado con oxígeno como iones cromato ( $CrO_4^{2-}$ ) o iones dicromato ( $Cr_2O_7^{2-}$ ). En contraste, Cr (III) en la forma de óxidos, hidróxidos o sulfatos, es mucho menos móvil y existe mayormente ligado a materia orgánica en suelos y ambientes acuáticos. [1]

Los compuestos de cromo pueden ocurrir como contaminantes presentes en aguas subterráneas, suelos y efluentes industriales debido a su amplio uso en varias industrias como curtidoras, producción de acero inoxidable, galvanoplastia y preservadores de madera. El cromo está presente en suelos y sedimentos principalmente en dos estados de oxidación: Cr(III) y Cr(VI). El cromo (VI) es altamente tóxico para todos los organismos vivos y es mutagénico y carcinógeno en animales. Debido a su solubilidad, se mueve rápidamente en sistemas acuáticos. Por otra parte, el cromo (III) es considerado no tóxico y es un metal traza esencial en la nutrición humana. [2]

Actualmente se están realizando investigaciones que involucran procesos químicos, electroquímicos [3] y biológicos [4] para reducir el Cr(VI) a Cr(III) obteniendo buenos

resultados, a tal grado de querer escalarlos a nivel industrial para remover el Cr(VI) contenido en los efluentes de las industrias antes mencionadas. En el caso del estado de Guanajuato, las industrias de productos químicos y las empresas curtidoras son casos de industrias que presentan graves problemas con estos desechos y que no tienen particular cuidado en los residuos que tiran al desagüe.

El actual trabajo plantea un sistema donde se tiene un efluente inicial contaminado con una cantidad considerable de Cr(VI) el cual se desea reducir a Cr(III). Ya que la capacidad de cualquier proceso de reducción de Cr(VI) a Cr(III) es limitada y mucho menor a la de la concentración del efluente considerado, se considera una configuración de planta que consiste en una primera fase de dilución y una segunda fase de proceso (Figura 1).



**Figura 1.** Proceso de reducción de Cr(VI) a Cr(III) de un efluente contaminado

Se desea encontrar una configuración con n número de tanques de dilución y m reactores que sea la de menor costo, para esto se exploran diferentes volúmenes de efluentes a tratar, así como diferentes capacidades de reducción del proceso.

### Metodología

El problema planteado considera inicialmente un efluente contaminado con Cr(VI) el cual es de 1000 L y una concentración de 2000 ppm, este efluente pasará a un tanque de dilución donde se le disminuirá la concentración del efluente, diluyéndolo con agua hasta alcanzar la capacidad de reducción del proceso en el cual se tratará. Esta dilución nos dará un volumen total lo que se tomó en cuenta para el dimensionamiento del tanque de dilución y así sacar el costo del mismo. Después del tanque de dilución, el volumen total de efluente diluido se pasará a un reactor donde se llevará a cabo una reacción de reducción. Las dimensiones de este reactor estarán dadas por el volumen de efluente que proviene del tanque de dilución. De igual manera se obtendrán los costos para el reactor.

Para la obtención de los costos de estos equipos se utilizó el método de Guthrie [5], el cual se implementó en Microsoft Excel. El método de Guthrie consiste en obtener un costo base ( $C_b$ ) dependiendo de las dimensiones (altura y diámetro) del recipiente del que se quiere obtener el costo, el costo base se obtiene mediante gráficas, este costo está basado en el año 1968. Las gráficas utilizadas se encuentran en el libro de la referencia [5]

Con la ecuación (1) se obtiene un costo base ajustado por el factor de material de construcción ( $F_m$ ) y factor de presión ( $F_p$ ).

$$C_{fob} = C_b * F_m * F_p \quad (1)$$

Para obtener el costo del módulo (equipo) se utiliza un factor de módulo desnudo dependiendo si el recipiente es vertical u horizontal, éste se multiplica por el costo base obtenido de gráficas. El costo obtenido de la ecuación (2) se utiliza en la ecuación (3) para encontrar el costo de la unidad.

$$C_{md} = C_b * \text{Factor de módulo} \quad (2)$$

$$C_{mda} = C_{md} + (C_{fob} - C_b) \quad (3)$$

Luego se ajusta el costo obtenido en ecuación (3) hacia el año deseado usando índices de costos reportados en diversas revistas y libros, por ejemplo, la revista de ingeniería química. Este ajuste se da por la ecuación (4)

$$C_{mdam} = C_{mda} * \left( \frac{\text{Índice año deseado}}{\text{Índice año 1968}} \right) \quad (4)$$

Por último, se le añade un 15% al costo obtenido en la ecuación (4) y esto nos da el costo del equipo que se desea, ecuación (5).

$$C_{equipo} = 1.15 * C_{mdam} \quad (5)$$

#### Determinación de la relación tanque de dilución/reactor

Se requiere un primer paso de determinar la relación Tanque de dilución/Reactor que implicará el menor costo de inversión con las características de un efluente inicial contaminado de 1000 L con una concentración de Cr(VI) de 2000 ppm y teniendo en cuenta que el proceso sólo es capaz de reducir 50 ppm.

Para el cálculo de las dimensiones de los equipos se tomó en cuenta el volumen inicial a tratar así como la concentración que se tiene y la capacidad de reducción del proceso. Así primero se obtuvo un volumen donde la concentración inicial fue diluida hasta las 50 ppm. Para obtener la altura (h) y el diámetro (d) se utilizó una relación h/d=2 y se utilizó la ecuación (6).

$$h = \sqrt[3]{\frac{16 * V}{\pi}} \quad (6)$$

La mejor relación, entonces, será la que dé un costo menor de inversión.

Con la relación encontrada se hizo la segunda parte del trabajo, en el cual se modificarán los volúmenes de los efluentes y la capacidad reductora del proceso para estudiar diferentes configuraciones y encontrar las características de las configuraciones que requieran de una menor inversión.

#### Variación de volumen de efluente contaminado y capacidad de reducción de Cr (VI) del proceso

Una vez obtenida la mejor relación de tanque de dilución/reactor, se procedió a encontrar los costos de diferentes configuraciones empleando la relación 1:1. Las diferentes configuraciones fueron dadas por la capacidad de reducción del proceso y por el volumen de efluente contaminado, en litros, a tratar.

Se hizo una variación de la capacidad de reducción del proceso desde 50 ppm hasta 500 ppm en intervalos de 50 ppm. Para cada uno de esos valores, se varió el volumen de efluente contaminado desde 1000 L hasta 10000 L, la concentración de Cromo (VI) presente en el efluente original siempre fue considerada de 2000 ppm.

## Resultados

### Determinación de la relación tanque de dilución/reactor

La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos del primer ejercicio para encontrar la relación tanque de dilución/reactor de menor costo. Se encontró que la relación 1:1 es la que nos dará la configuración deseada ya que es la que necesita de un menor costo de inversión en tanques.

*Tabla 1. Costos de inversión en base a la relación tanque de dilución/Reactor*

No. equipos	No. tanques	No. reactores	Costo de inversión (\$)
2	1	1	782384
3	1	2	838268
4	1	3	936066
5	1	4	1039453
6	1	5	1033864
7	1	6	1061807
8	1	7	1134457
9	1	8	1128868
10	1	9	1170782
11	1	10	1229460

### Variación de volumen de efluente contaminado y capacidad de reducción de Cr(VI) del proceso

En la Figura 2 se muestra el comportamiento del costo para una configuración de 1:1 (un tanque de dilución y un reactor) encontrada mediante la variación de la capacidad reductora del proceso y el volumen contaminado inicial. Se puede observar que el costo de inversión aumenta al incrementar el volumen de efluente a tratar además de que disminuye si la capacidad reductora del proceso aumenta. De 50 ppm a 300 ppm el costo de inversión varía demasiado, pero a partir de las 300 ppm no existe una diferencia significativa en estos costos por lo que un sistema en el cual se tenga un proceso que sea capaz de reducir 300 ppm sería suficiente.

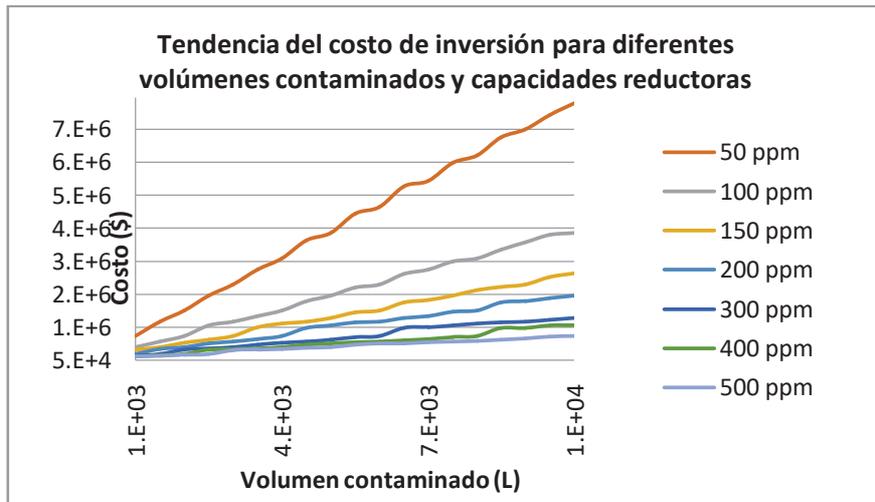


Figura 2. Costo de inversión para una configuración 1:1

En la Figura 3 se aprecia mejor la tendencia de disminución de los costos conforme se va aumentando la capacidad que tiene el proceso de reducir al Cromo (VI) y como al llegar a 300 ppm no hay un decremento significativo en los costos de inversión, esto se puede apreciar por el área en color verde oscuro.

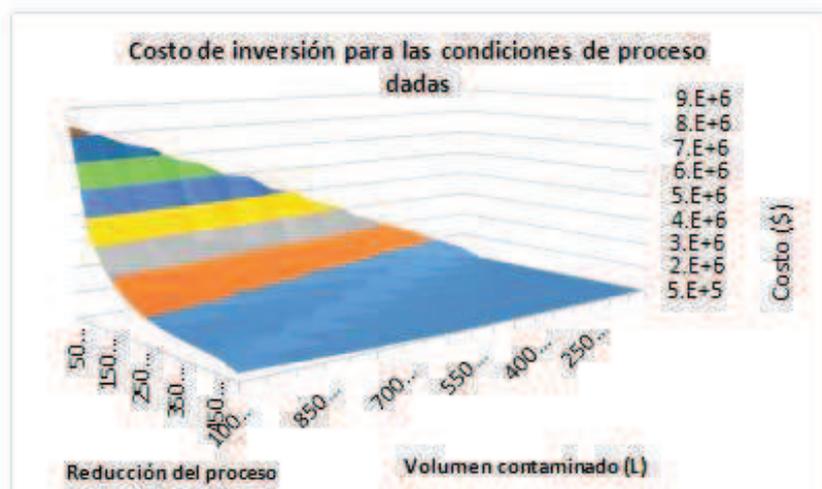


Figura 3. Influencia del volumen y capacidad reductora de proceso en el costo de inversión.

En la Figura 4 se muestra el número de equipos (tanques de dilución y reactores) que deben instalarse para poder reducir la cantidad de cromo presente (2000 ppm) en cada uno de los efluentes, de igual manera sirve para reforzar las tendencias vistas en la Figura 3, en el cual vemos que los menores costos de inversión para sistemas con un proceso capaz de reducir 300 ppm o más son debido a que la configuración contiene menos equipos gracias a esta eficiencia de reducción que presenta el proceso.

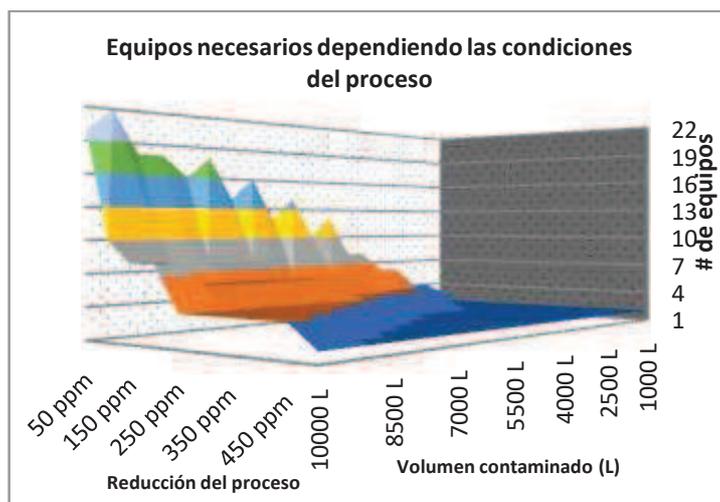


Figura 4. Influencia del volumen y capacidad reductora del proceso en el número de equipos en una configuración 1:1.

## Conclusiones

Del trabajo realizado se puede concluir primeramente que las configuraciones con menores costos de inversión serán las que contengan una relación de tanques de dilución y reactores de 1:1.

Teniendo en cuenta lo anterior, se encontró que los costos de inversión se veían afectados tanto por la capacidad reductora del proceso y los volúmenes iniciales de efluentes a tratar. Esto se puede ver en la cantidad de equipos que se emplean en cada configuración, cuándo la capacidad reductora es mínima y se tiene un efluente grande, el costo es alto. No así cuando se tiene un proceso donde la capacidad reductora es de 300 ppm o mayor donde ya es un costo de inversión más bajo, además de que a partir de 300 ppm los costos de inversión no varían demasiado con respecto a 400 ppm, 500 ppm y así sucesivamente. En cambio, cuando son menores de 300 ppm si existe una diferencia en los costos de inversión.

Así pues, se encontraron diferentes configuraciones con costos bajos de inversión que pueden ser ofertadas a las industrias dependiendo de lo que demanden y con el espacio con que cuenten.

En un trabajo futuro se evaluarán las configuraciones con respecto al tiempo, con esto se pasará de tener un sistema batch a un sistema en continuo.

## Bibliografía

[1] Cervantes, A., Campos-García, J., Devars, S., Gutiérrez-Corona, F., Loza-Tavera, H., Torres-Guzmán, J. C., Moreno-Sánchez, R. (2001). Interactions of chromium with microorganisms and plants. *FEMS MICROBIOLOGY Reviews*, 25, pp. 335-347.

[2] Coreño-Alonso, A., Acevedo-Aguilar, F. J., Reyna-López, G. E., Tomasini, A., Fernández, F., Wrobel, K., Wrobel, K., Gutiérrez-Corona, F. (2009). Cr(VI) reduction by an *Aspergillus tubingensis* strain: Role of carboxylic

acids and implications for natural attenuation and biotreatment of Cr(VI) contamination. *Chemosphere*, 76, pp. 43-47.

[3] Campos Medina, E., Barrera Díaz, C. E., Ureña Nuñez, F., Roa Morales, G., (2009). Remoción de Cr(VI)-DFC, Cr(III) y Fe(III) generados electroquímicamente en soluciones acuosas, por medio de ectodermis de opunta.

[4] Acevedo-Aguilar, F. J., Espino-Saldaña, A. E., Leon-Rodriguez, I. L., Rivera-Cano, M.E., Avila-Rodriguez, M., Wrobel, K., Wrobel, K., Lappe, P., Ulloa, M., Gutiérrez-Corona, J.F (2006). Hexavalent Chromium removal in vitro and from industrial wastes, using chromate-resistant strains of filamentous fungi indigenous to contaminated wastes. *Can. J. Microbiol.*, 52, pp.809-815

[5] Jiménez Gutiérrez, A. (2003). *“Diseño de procesos en ingeniería química”*, 1st Ed., Editorial Reverté. Celaya, Gto MÉXICO, 40-48.

# COMPORTAMIENTO DINÁMICO DE UNA COLUMNA DE DESTILACIÓN REACTIVA MULTITAREA PARA LA PRODUCCIÓN DE SILANO, DICLOROSILANO Y MONOCLOROSILANO

C. Ramírez-Márquez<sup>a</sup>, J. G. Segovia-Hernández<sup>a</sup>, N. Ramírez-Corona<sup>b</sup>, J. A. Cervantes Jáuregui<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato, Noria Alta S/N, Guanajuato, Gto. 20256, MÉXICO. [gsegovia@ugto.mx](mailto:gsegovia@ugto.mx)

<sup>b</sup> Departamento de Ingeniería Química y Alimentos, Universidad de las Américas, Puebla, San Andrés Cholula, Puebla, 72820, MÉXICO.

## Resumen

La fabricación de celdas solares se basa en el silicio de grado solar, que se puede obtener por descomposición de triclorosilano a silano. El costo de producción de este componente es altamente dependiente de las purzas requeridas. Se presenta la propuesta de un diseño conceptual de una columna de destilación reactiva (DR) multitarea para la producción de silano de alta pureza, así como de monoclorosilano y diclorosilano. Estos últimos también siendo productos de gran interés comercial e industrial en el sector energético. También se fijó como objetivo la calendarización de las condiciones de operación para garantizar su óptimo desempeño dinámico. Se ha demostrado que es factible obtener un diseño único multitarea, en el cual se obtienen los tres productos de interés en el domo de la columna. Se logró obtener purzas de 99.5% para los tres productos y una conversión completa de triclorosilano a silano, diclorosilano o monoclorosilano. En este trabajo, también se evaluaron las propiedades de control de la citada columna. Con el fin de observar el comportamiento dinámico de la columna de destilación reactiva multitarea, este sistema fue sometido a diversas estrategias de control: temperatura, composición y en cascada (temperatura/composición). Los resultados del control muestran que la estructura de control en temperatura es la mejor configuración, pues proporciona ventajas dinámicas.

**Palabras clave:** *Destilación Reactiva, Columna Multitarea, Silano, Clorosilanos y Control.*

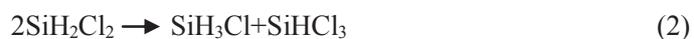
## Introducción

La energía solar fotovoltaica al igual que otras energías renovables, constituye frente a los combustibles fósiles, una fuente inagotable de energía, contribuyendo al autoabastecimiento energético nacional y por lo tanto social, con un impacto comparativamente mucho menor que las fuentes convencionales de energía. A nivel mundial con la reducción de las reservas de los combustibles fósiles (petróleo particularmente), la necesidad urgente de contar con fuentes alternas de energía que sean preferentemente renovables, limpias y económicamente viables tales como la eólica, la hidroeléctrica y la solar, ha tomado gran relevancia. La búsqueda de estas fuentes alternas es uno de los más importantes retos que enfrenta actualmente la humanidad. En

particular, la energía solar está siendo explotada de varias formas, pero el método más conocido usa celdas solares basadas en silicio donde la transformación directa de la luz del sol en electricidad se realiza a través del efecto fotovoltaico (efecto PV por sus siglas en inglés). El crecimiento en el interés en la obtención de silicio como materia prima para celdas solares ha evolucionado de manera importante en las últimas décadas, y se espera un incremento en la demanda de alrededor del 30% [1]. Aun cuando las celdas de silicio se encuentran compitiendo en la actualidad con otro tipo de celdas de materiales avanzados, se ha predicho que las celdas solares de silicio continuarán con una contribución importante al mercado en función de la madurez de la tecnología, de su disponibilidad y principalmente si se presentan desarrollos tecnológicos que reduzcan su costo [2]. Las reacciones del sistema Si-H-Cl son muy complejas y pocos son los estudios que han abordado el llamado proceso Siemens (que es el proceso mediante el cual se deposita el silicio a partir del silano) por medio de cálculos basados en la selección de datos termodinámicos [3]. La obtención de los silanos es, sin duda, un proceso que presenta muchos inconvenientes, principalmente, en el costo para su obtención debido a que se requieren purzas bastante elevadas. Una alternativa al proceso convencional de producción de silanos involucra el uso de destilación reactiva (DR), la cual abate la gran desventaja del proceso convencional, el cual requiere un gran número de columnas de destilación para obtener el producto final. Dicho esto, se presenta el comportamiento dinámico de la columna multitarea de destilación reactiva para la producción de silano, diclorosilano y monoclorosilano de alta pureza, por medio de estrategias de control de composición, temperatura y cascada (temperatura/composición).

### Metodología

La reacción consiste en tres etapas. En la primera etapa, el triclorosilano ( $\text{SiHCl}_3$ ) se convierte en diclorosilano ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ) y tetracloruro de silicio ( $\text{SiCl}_4$ ). Posteriormente, el diclorosilano reacciona para obtener monoclorosilano ( $\text{SiH}_3\text{Cl}$ ) y triclorosilano. Finalmente, el monoclorosilano es transformado en silano ( $\text{SiH}_4$ ) y diclorosilano. Las tres etapas de reacción se muestran en las ecuaciones 1 a 3 [4].



Posteriormente a conocer el modelo se simuló la reacción por medio de un modelo cinético por medio del software Aspen Plus 8.4. En la Figura 1 se describe la metodología general, así como la columna multitarea de destilación reactiva.

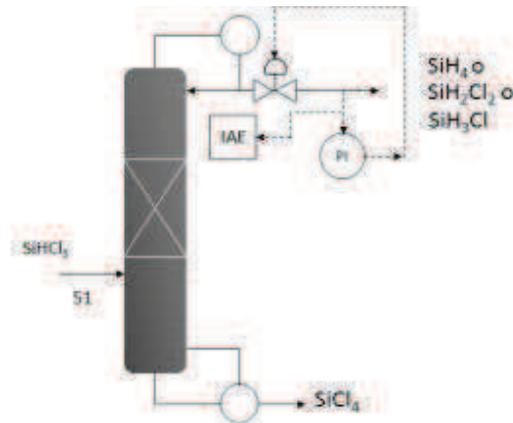


Figura 1. Esquema de columna multitarea de destilación reactiva.

- *Instalación de los controladores de temperatura, composición y cascada*
  - *Control de temperatura*

Primero se discutirá el uso de un controlador de temperatura para mantener una temperatura de un plato en la columna. Mirando el perfil de temperatura en Aspen Plus, vemos que la etapa adecuada para el control de temperatura es la que muestra un mayor sobretiro. Para elegir el plato adecuado se siguió la metodología de sensibilidad por  $\Delta T$ , consiste en localizar en qué etapa se produce el mayor cambio de temperatura para un determinado cambio en una variable manipulada manteniendo constantes el resto. Para ello se produce un pequeño cambio positivo y negativo en la variable manipulada y se recogen los cambios que experimenta la temperatura en cada etapa. Se instala un controlador PI en el diagrama de flujo de la manera normal. Se selecciona la variable de proceso para que sea la temperatura de la etapa seleccionada por el criterio del  $\Delta T$ ; se elige la salida del controlador para ser la entrada de la válvula del destilado en el domo, esto junto con un relacionador que se une con el controlador de nivel conectado al reflujo; en el fondo se conecta con el rehervidor (Ver Figura 2). La acción del controlador debe fijarse en reversa porque si la temperatura del plato está subiendo, la entrada de vapor en el rehervidor debe disminuirse. También deben incluirse controladores de nivel en cada uno de los tanques de condensado y rehervidor, así como un controlador de presión en el condensador, y un control de alimentación en la entrada de la columna, todos estos controladores se sintonizan bajo la técnica de sintonización de Tyreus-Luyben.

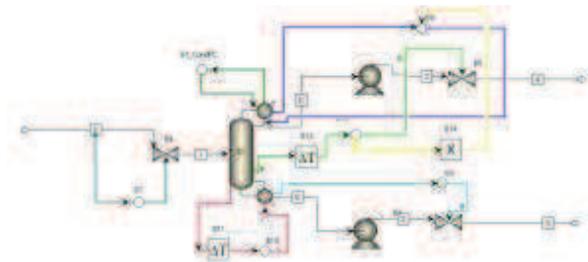


Figura 2. Estructura de control de temperatura.

▪ *Control de composición*

El primer tipo es el "control de la composición directa", en el que un controlador PI se usa con la entrada de vapor del rehervidor y en el domo con el reflujo como variables manipulable. La medición de composición normalmente tiene mayor tiempo muerto y rezagos que el control de temperatura. Se asume un tiempo muerto de 3 min en la medición composición. Se instala un controlador PI en el diagrama de flujo de la manera normal. Se selecciona la variable de proceso para que sea la composición en fracción molar del componente a controlar; se elige la salida del controlador para ser la entrada en el reflujo para el domo, esto junto con un relacionador que se une con el controlador de nivel conectado al controlador de la composición; en el fondo se conecta con el rehervidor (Ver Figura 3). La acción del controlador debe fijarse en reversa porque si la temperatura del plato está subiendo, la entrada de vapor en el rehervidor debe disminuirse. También deben incluirse controladores de nivel en cada uno de los tanques de condensado y rehervidor, así como un controlador de presión en el condensador, y un control de alimentación en la entrada de la columna, todos estos controladores se sintonizan bajo la técnica de sintonización de Tyreus-Luyben.

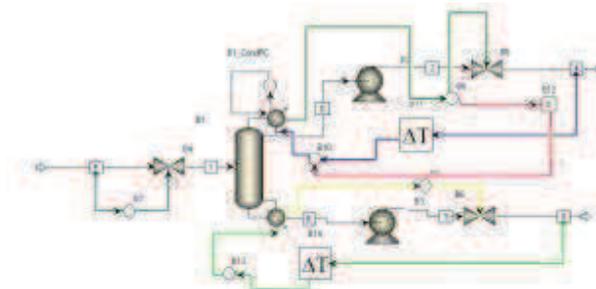


Figura 3. Estructura de control de composición.

▪ *Control de cascada*

Se utiliza una estructura de control en cascada (composición/temperatura). El controlador de temperatura del plato es el controlador secundario. Se estableció exactamente de la misma manera como lo hicimos en la sección anterior. Se ve a la temperatura del plato y se manipula la entrada de del rehervidor. Sin embargo, su punto de referencia no es fijo. La señal de consigna es la señal de salida del controlador de composición, que es el controlador primario. La

intonización del controlador de temperatura secundario se mantiene sin cambios. El controlador composición primario se debe resintonizar desde su señal de salida, lo que es ahora un punto de ajuste de temperatura. Con el controlador de temperatura establecido en automático, la prueba del regulador de retroalimentación se ejecuta en el controlador de composición (Ver Figura 4).

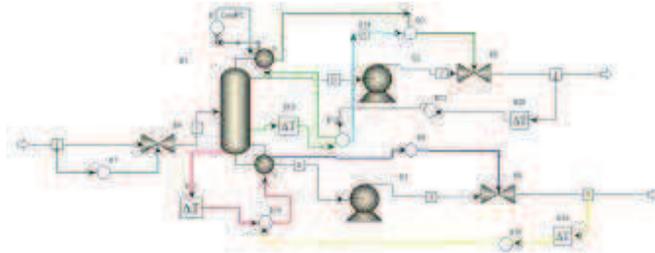


Figura 4. Estructura de control en cascada.

## Resultados

La columna de DR multitarea consta de 65 etapas, 29 etapas de reacción que se encuentran en el intervalo del plato 21 al 50. La alimentación se lleva a cabo en el plato 51 a una presión de 5.5 atm, a una temperatura de 323.15 K y a un flujo de 10 kmol/h, una caída de presión en la columna de 0.5 kPa, y con un holdup de 0.15 en volumen metro cúbico.

### a) Simulación Dinámica

- Estructura de control de temperatura

Se utilizó análisis de sensibilidad de  $\Delta T$  para la selección del plato. La Figura 5 muestra que los platos con mayor sensibilidad son 3 y 54 para el silano, 9 y 30 para el diclorosilano, y 5 y 41 para monoclorsilano.

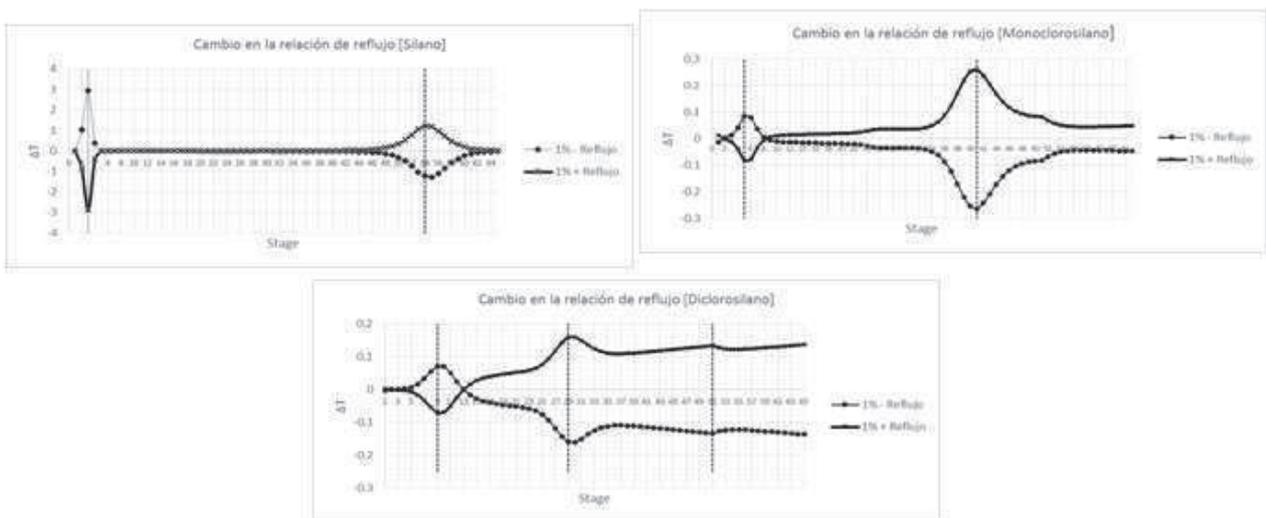


Figura 5. Análisis de sensibilidad  $\Delta T$  para el silano, monoclorsilano y diclorosilano.

Los resultados para la estructura de control de temperatura se presentan en las Figura 5. En la Figura 5 las perturbaciones son cambios positivos de 10% en el caudal de la alimentación. La dinámica de temperatura es rápida y el estado de equilibrio se puede llegar en menos de 10 horas.

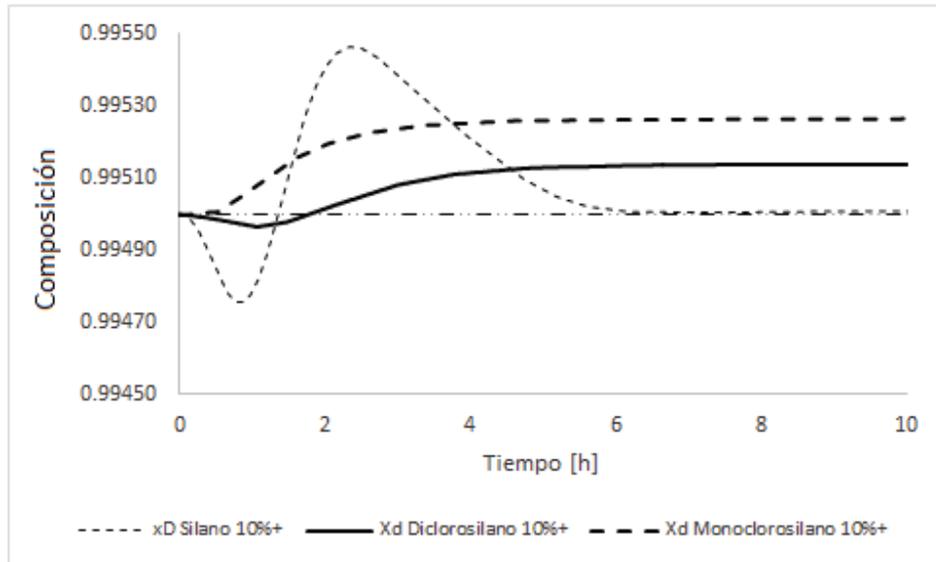


Figura 5. Perturbación en el caudal de alimentación (+ 10% F) para el silano, diclorosilano y monoclorosilano.

- Estructura de control de composición

Para eliminar las compensaciones del estado estable en las composiciones de los productos, se implementa un control de doble composición. Las Figura 6 muestra que la composición del destilado se controla cambiando la relación de reflujo, y la composición fondos se mantiene mediante el ajuste de la carga térmica. Debido a que el analizador de la composición tiene una respuesta más lenta, se consideró un tiempo muerto de 4 min en la simulación.

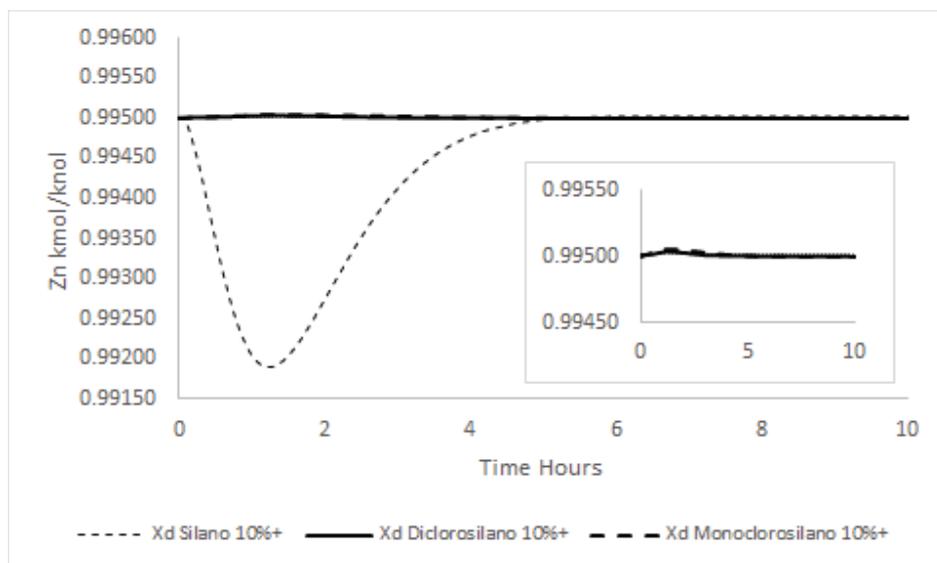


Figura 6. Perturbación en el caudal de alimentación (+ 10% F) para el silano, diclorosilano y monoclorosilano.

- Estructura de control de cascada

Resultados para la estructura de control en cascada se dan en las Figura 7. La dinámica es rápida como el de la regulación del control de temperatura, mientras que elimina errores de estado estacionario. Los resultados indican claramente la ventaja de control en cascada de temperatura/composición en este sistema de destilación reactiva multitarea cuando se requiere control de la composición libre del desfase. El análisis del esquema de control que utiliza la temperatura y la composición como las variables controladas es capaz de soportar tales cambios.

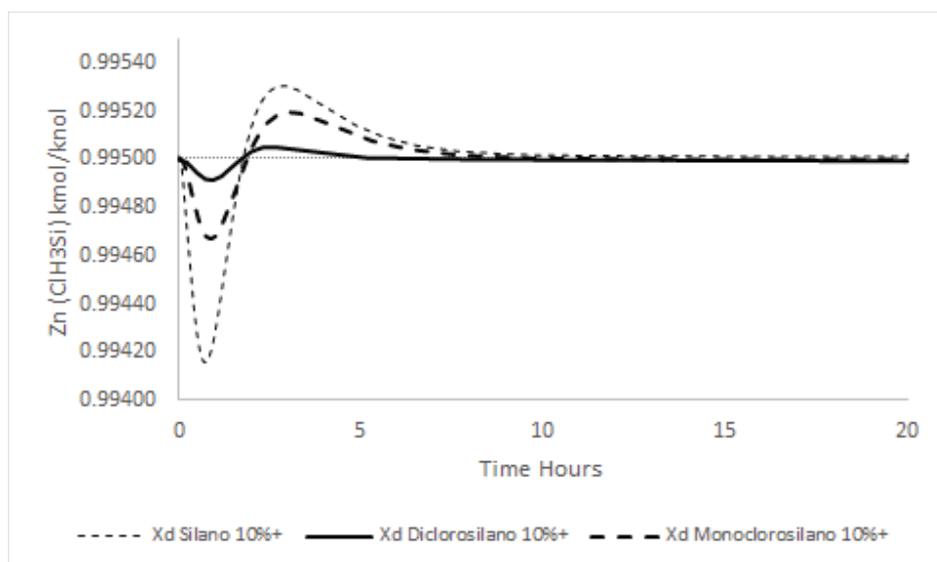


Figura 7. Perturbación en el caudal de alimentación (+ 10% F) para el silano, diclorosilano y monoclorosilano.

## Conclusiones

En general se puede concluir que se pueden obtener un diseño único multitarea de una columna de destilación reactiva para la producción de silano, diclorosilano y monoclorosilano a la pureza de 0.995 en fracción mol, de cada uno ellos. Se utilizaron las tres estrategias de control (temperatura, composición y cascada), en las cuales se pudo visualizar que las tres estrategias responden con un buen comportamiento dinámico en el caso de los tres componentes. Se eligió la estructura de control de cascada, porque esta permite dejar sujeto una variable como lo es la temperatura a la composición de cualquier producto, obteniendo un mejor desempeño en el momento de alcanzar las purezas requeridas.

## Referencias

- [1] Bakay, C. J, "Process for Making Silane". U.S. Patent 3,968,199, 1976.
- [2] Morales-Acevedo A., Casados-Cruz G., "Forecasting the development of different solar cell technologies", *Int. J. Photoenergy*, 1-5, 2013.
- [3] Jun JianM., Shao-ChunC., Ke-QiangQ., "Thermodynamic study on production of multicrystalline silicon by Siemens process". *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, V. 23, 5, pp. 795-801, 2007.
- [4] HuangX., DingW.J., YanJ.M., XiaoW.D., "Reactive Distillation Column for Disproportionation of Trichlorosilane to Silane: Reducing Refrigeration Load with Intermediate Condensers", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 6211, 2013.

# OPTIMIZACIÓN DE UN COLECTOR SOLAR DE TUBOS EVACUADOS MEDIANTE RECOCIDO SIMULADO Y LA DINÁMICA DE FLUIDOS COMPUTACIONAL

*Oscar A. López Núñez, Jorge Arturo Alfaro Ayala, Fernando Israel Gómez Castro, José de Jesús Ramírez Minguela, Martín Picón Núñez.*

Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, Colonia Noria Alta S/N, Guanajuato, Guanajuato, C. P.: 36050, México.

Correo electrónico: oa.lopeznunez@ugto.mx

## Resumen

El presente trabajo se centra en obtener el diseño de un colector solar de tubos evacuados con un óptimo desempeño térmico e hidráulico, obteniendo la mayor temperatura de salida con la menor área de captación solar, mediante la unión de la Dinámica de Fluidos Computacional (CFD) y la optimización estocástica. El análisis numérico de CFD se realizó mediante el software ANSYS-Fluent® utilizando un modelo de radiación solar bajo las condiciones de la ciudad de Guanajuato Capital. La obtención de los parámetros óptimos se realizó mediante el método estocástico de recocido simulado (SA, en inglés) y a través de una búsqueda del área mínima. El modelo numérico desarrollado es capaz de predecir el comportamiento de cualquier colector solar bajo diversas condiciones, además, se obtuvieron los parámetros geométricos mediante SA que arrojan una temperatura de salida máxima. Por último, se realizó la búsqueda de un área menor mediante geometrías y simulaciones basándose en tres casos distintos, tomando como valor fijo el número, diámetro y longitud de tubos para cada caso respectivamente. Los resultados de temperaturas se graficaron en un perfil de soluciones comparando con la temperatura de salida del caso base, obteniendo 2 grupos de soluciones distintas, donde en ambos se encontraron geometrías con parámetros y dimensiones comerciales que arrojan una mayor eficiencia y una reducción de costos.

## Palabras clave:

*Colector Solar, Tubo Evacuado, CFD, Radiación Solar, Recocido Simulado.*

## Introducción

La energía solar puede ser convertida principalmente en dos tipos de energía, la eléctrica mediante celdas fotovoltaicas y la energía térmica mediante los colectores solares. El principal componente de cualquier colector solar es una superficie que absorbe la energía solar, la convierte en energía térmica y transfiere dicha energía a un fluido que se encuentra confinado en el dispositivo.

Dentro de los colectores solares existen los colectores de tubos evacuados que consisten en una cama o serie de tubos conectados cada uno a un cabezal (**Figura 1**), cada uno de estos tubos está conformado por dos tubos de vidrio concéntricos, entre el tubo interior y el exterior se encuentra un espacio vacío donde el aire es evacuado generando una presión de vacío que generalmente se encuentra en valores de  $5 \times 10^{-3} Pa$  [1].



*Figura 12. Colector Solar de Tubos Evacuados.*

Estos dispositivos han tenido un auge importante en la investigación, desde el desarrollo de modelos analíticos [2,3], investigaciones experimentales [4–6], hasta simulaciones numéricas a través de técnicas de Dinámica de Fluidos Computacional [7–9]. Además, en los últimos años se ha tenido la unión de diversas herramientas matemáticas como lo es la optimización (encontrar la mejor solución respecto a un objetivo) en colectores solares distintos a los de tubo evacuados [10,11]. Es así como el presente trabajo se centró en encontrar la combinación óptima de parámetros geométricos y operacionales del colector solar de tubos evacuados que arroje la máxima temperatura de salida junto con un área de captación solar mínima.

### Metodología



*Figura 13. Proceso Global Realizado.*

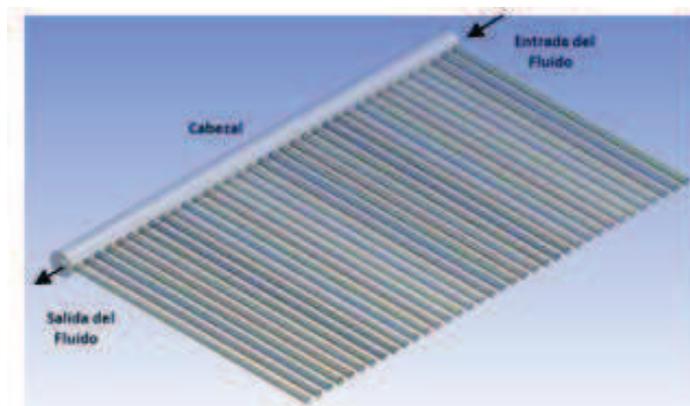
La **Figura 2** muestra el proceso global realizado en el presente trabajo.

Para el desarrollo del modelo numérico a través de CFD se tomaron en cuenta los parámetros y dimensiones de una geometría base reportada por [9], los cuales son mostrados en la **Tabla 1**.

*Tabla 4. Parámetros y dimensiones de la geometría base.*

Parámetros	Dimensión
Longitud del tubo	1500 mm
Diámetro del tubo	47 mm
Longitud del cabezal	2500 mm
Diámetro del cabezal	130 mm
Diámetro entrada al cabezal	0.75 in
Área de captación solar	3.09 m <sup>2</sup>
Número de tubos	36

Con dichos parámetros se realizó la construcción de la geometría por medio del software ANSYS-Fluent®(**Figura 3**), resolviendo un modelo viscoso laminar en estado estable, así como también se tomó en cuenta un modelo de radiación, el cual es introducido a manera de término fuente en la ecuación de la energía (**Ecuación 1**)



*Figura 14. Geometría del Colector Solar Comercial Base.*

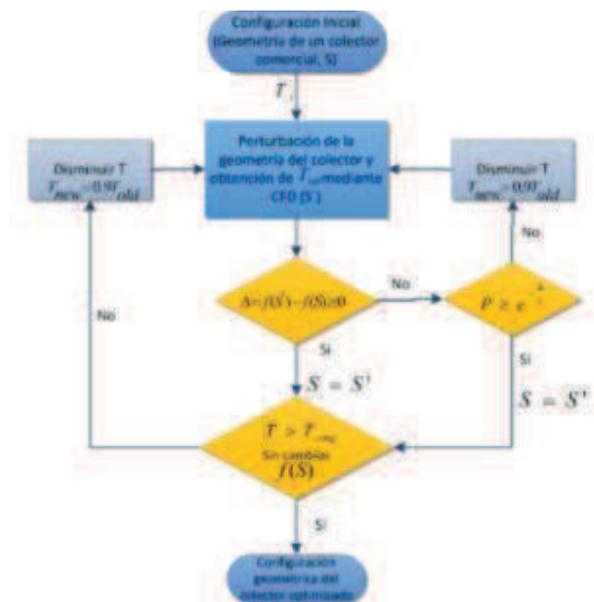
$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \frac{\partial(\rho Eu)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho Ev)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho Ew)}{\partial z} + \frac{\partial(pu)}{\partial x} + \frac{\partial(pv)}{\partial y} + \frac{\partial(pw)}{\partial z} = k \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + S_h \quad (1)$$

Para el caso del diseño factorial, se realizó un diseño completo de dos niveles y cinco factores, los factores escogidos fueron parámetros geométricos como longitud del tubo ( $L_{tub}$ ), diámetro del tubo ( $\phi_{tub}$ ), área de transferencia de calor ( $A_{util}$ ), relación de volúmenes ( $\frac{V_{cab}}{V_{tub}}$ ) y flujo de

entrada ( $\dot{m}$ ). Teniendo como nivel inferior y superior de 1000 a 3000 mm, de 0.5 a 3 in, de 2 a 3 m<sup>2</sup>, de 0.25 a 0.75 así como de 1.5 a 4.5 l/min para cada uno de los parámetros respectivamente, obteniendo así un total de 32 combinaciones de geometrías que fueron realizadas y posteriormente simuladas.

En el caso de la optimización, se utilizó un método meta heurístico basado en trayectorias conocido como recocido simulado. En donde la función objetivo se convierte en la energía del sistema, simular el comportamiento de un recocido se convierte en una cuestión de perturbación aleatoria desplazando el sistema a otra configuración, si ésta tiene un estado energético menor (para el caso de minimización) el movimiento es aceptado, de lo contrario, puede llegar a ser aceptado pero de acuerdo al criterio de Metropolis ( $\exp(-\Delta/T)$ , también llamada probabilidad de aceptación) junto con una probabilidad que varía aleatoriamente de iteración en iteración ( $P$ ).

La **Figura 4** muestra el proceso utilizado a través de la unión de CFD y SA para la maximización de la temperatura de salida, además, la **Ecuación 2** muestra la función objetivo y las restricciones tomadas en cuenta.



*Figura 15. Diagrama de Proceso Para la Maximización de la Temperatura de Salida*

$$\begin{aligned}
 F.O \quad & \text{Max } Z = T_{sal} & (2) \\
 S.T \quad & 0.5 \leq \phi_{tub} \leq 3 \text{ (in)} \\
 & 2.5 \leq A \leq 4 \text{ (m}^2\text{)} \\
 & 1.5 \leq \dot{m} \leq 4.5 \text{ (l/min)}
 \end{aligned}$$

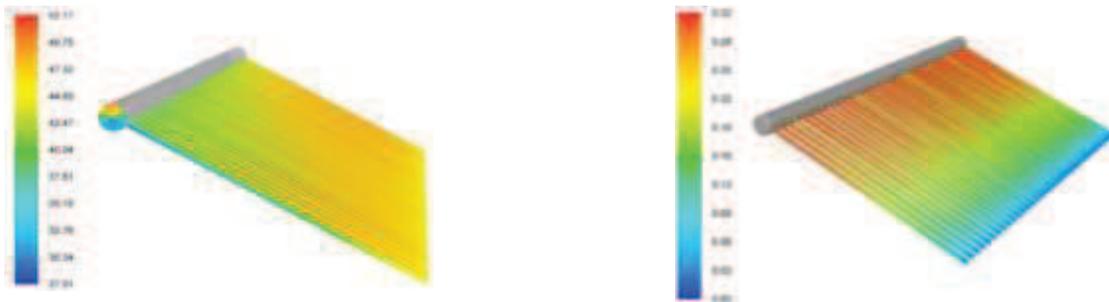
## Resultados

Se muestra la validación del modelo numérico, la cual se realizó replicando cuatro casos experimentales distintos reportados en la literatura [9], comparando la temperatura de salida reportada y la temperatura de salida arrojada por el modelo numérico (**Tabla 2**)

*Tabla 5. Validación del modelo numérico.*

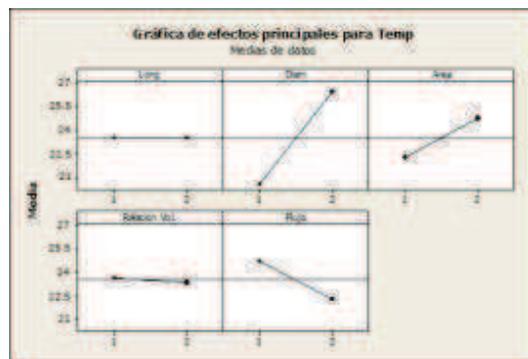
Caso	Temp. Entrada $T_{in}$ (°C)	Temp. Salida Experimental, $T_{sal_{exp}}$ (°C)	Temp. Salida Modelo $T_{sal_{modelo}}$ (°C)	% Diferencia
1	27.9	36.7	36.41	0.8
2	32.9	41.8	40.52	3.06
3	40.4	48.5	46.72	3.67
4	46.7	52.5	51.88	1.18

Se obtuvieron porcentajes de diferencia menores al 4% en todos los casos analizados, por lo que se concluye que el modelo numérico desarrollado puede predecir el comportamiento de un colector solar de tubos evacuados a bajas temperaturas. Además, el modelo es capaz de predecir el comportamiento al interior del colector (**Figura 5**).



*Figura 16. Contorno de Temperatura (°C) y Velocidad en los Tubos (m/s)*

Realizadas las 32 combinaciones del diseño factorial, se obtuvo la gráfica de efectos principales (**Figura 6**). Donde la longitud del tubo no arroja efecto alguno sobre la temperatura de salida, sin embargo, para el diámetro y el flujo de entrada, presentan un efecto considerable en la temperatura de salida de estos sistemas.



*Figura 17. Gráfica de Efectos Principales*

La **Tabla 3** muestra algunos movimientos aleatorios realizados (por razón de espacio) por el método de recocido simulada.

*Tabla 6. Movimientos de recocido simulado.*

Mov.	Temp. Recocido	$\phi_{cab}$ mm	$\phi_{tub}$ in	$A_{util}$ m <sup>2</sup>	$N_{tub}$	$L_{cab}$ mm	$\dot{m}$ kg/s	$T_{sal}$ °C	Dif. $\Delta$	Probabilidad
A	NA	61	0.5	2.5	84	3225.8	0.02475	<b>20.89</b>	NA	NA
B	110	105	1	2.5	42	2159	0.02475	<b>23.29</b>	<b>2.4</b>	<b>0.9784</b>
C	99	105	1	2.5	42	2159	0.0495	<b>21.64</b>	<b>-1.65</b>	<b>1.0168</b>
D	89.1	140	1.5	2.5	28	1803.4	0.0495	<b>24.41</b>	<b>2.77</b>	<b>0.9694</b>
G	64.954	171	2	4	34	2616.2	0.07425	<b>25.85</b>	<b>-0.12</b>	<b>1.0018</b>
H	58.459	212	2.8	4	24	2341.88	0.07425	<b>26.02</b>	<b>0.17</b>	<b>0.9971</b>
J	47.351	222	3	4	23	2362.2	0.066	<b>26.8</b>	<b>0.23</b>	<b>0.9952</b>
L	38.355	222	3	4	23	2362.2	0.05445	<b>28.32</b>	<b>0.75</b>	<b>0.9806</b>
M	34.519	222	3	4	23	2362.2	0.04785	<b>29.34</b>	<b>1.02</b>	<b>0.9709</b>
P	25.164	222	3	4	23	2362.2	0.0297	<b>33.05</b>	<b>1.16</b>	<b>0.9549</b>
Q	22.648	222	3	4	23	2362.2	0.02475	<b>34.63</b>	<b>1.58</b>	<b>0.9326</b>

Se observa que en el movimiento Q obtiene la temperatura de salida máxima, arrojando una mayor área útil (4 m<sup>2</sup>). Sin embargo, debido a que el área de captación solar representa un valor alto para estos sistemas, se realizó la búsqueda de un área mínima, a través de la realización de tres casos distintos, basándose en el **Ecuación 4**.

$$A_{util} = \frac{(N_{tub})\pi(\phi_{tub})(L_{tub})}{2} \quad (4)$$

En el **caso a** se realizaron geometrías tomando en cuenta un número de tubos mínimo fijo, variando los parámetros de diámetro y longitud de tubo. Para el segundo **caso b**, se tomó fijo el valor del diámetro del tubo y el tercer **caso c** fue tomada una longitud de tubo fija.

Realizadas las simulaciones de cada caso se graficó el perfil de soluciones (área contra temperatura de salida, **Figura 7**), además, a manera de comparación fue graficado el resultado del caso base [9], donde fue posible observar dos zonas, la primera con un área menor que el caso base, pero con temperatura de salida mayor, y la segunda zona, geometrías con áreas mayores junto con temperaturas de salida mayor.

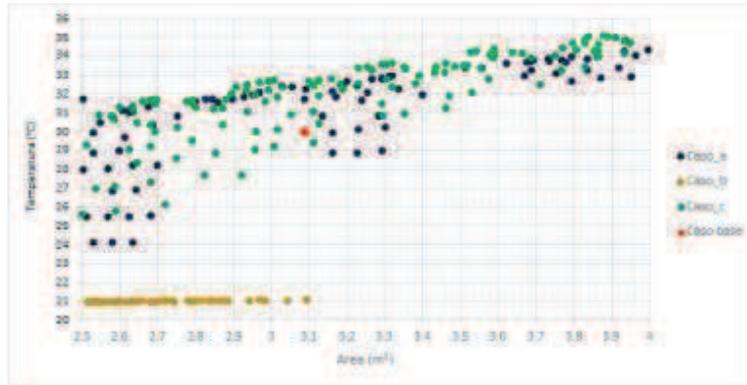


Figura 18. Perfil de Soluciones

La primera zona es acercada y mostrada en la **Figura 8**, escogiendo las geometrías que tuvieran una similitud muy cercana con dimensiones comerciales.

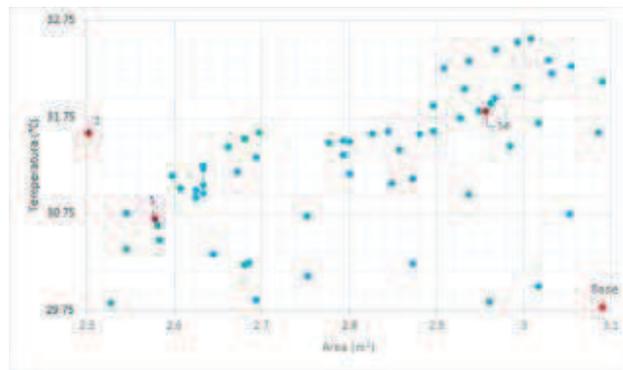


Figura 19. Casos Óptimos Cercanos a Parámetros Comerciales

Para cada una se obtuvo su temperatura de salida y con ella poder calcular su eficiencia térmica (**Ecuación 5**), además, fue posible encontrar un costo promedio de tubo en \$166, por lo que se muestra el costo por concepto de tubo evacuado de cada caso óptimo comercial, junto con su porcentaje de disminución de costo (**Tabla 4**).

$$\eta_{ter} = \frac{\dot{m}C(T_{sal} - T_{in})}{A_{util}G} \quad (5)$$

Tabla 7. Casos óptimos con parámetros comerciales

Caso Óptimo Comercial	$A_{util}$ $m^2$	$\phi_{tub}$ $in$	$L_{cab}$ $mm$	$N_{tub}$	$T_{sal}$ $^{\circ}C$	$\eta_{ter}$	Costo De Tubos (MXN)	% Disminución De Costo
Base	3.09	1.456	2500	36	<b>29.78</b>	<b>0.411</b>	<b>5,976</b>	-----
<b>1 C</b>	2.5016	1.89	1500	22	<b>30</b>	<b>0.518</b>	<b>3,652</b>	<b>38.89</b>
<b>5 C</b>	2.5774	1.89	1500	24	<b>30.35</b>	<b>0.52</b>	<b>3,984</b>	<b>33.33</b>
<b>54 C</b>	2.9564	1.89	1500	26	<b>31.52</b>	<b>0.505</b>	<b>4,316</b>	<b>27.78</b>

De la misma manera, en la **Figura 9**, se muestran las geometrías con dimensiones y parámetros comerciales.



*Figura 20. Casos Cercanos a Parámetros Comerciales con Área de Captación Mayor*

De la misma manera que para los casos óptimos con menor área de captación solar, en la **Tabla 5** se presentan los resultados y la eficiencia de cada uno de los casos comerciales con mayor área de captación solar que el caso base.

*Tabla 8. Casos óptimos con parámetros comerciales y área de captación mayor*

Caso Óptimo Comercial	$A_{util}$ $m^2$	$\phi_{tub}$ $in$	$L_{cab}$ $mm$	$N_{tub}$	$T_{sal}$ $^{\circ}C$	$\eta_{ter}$	Costo De Tubos (MXN)	% Disminución De Costo
Base	3.09	1.456	2500	36	29.78	0.411	5,976	-----
25 C	3.168	1.89	1500	28	31.54	0.472	4,648	22.22
27 C	3.252	1.89	1800	24	31.65	0.464	3,984	33.33
39 C	3.836	1.89	1800	28	32.75	0.43	4,648	22.22
86 C	3.638	1.89	1500	32	33.65	0.486	5,312	11.11
87 C	3.866	1.89	1500	34	34.08	0.472	5,644	5.56
109 C	3.710	1.456	2000	32	31.95	0.417	5,312	11.11

## Conclusiones

Se realizó la optimización de un colector solar de tubos evacuados mediante CFDy la optimización estocástica de recocido simulado, desarrollando y validando un modelo numérico mediante el software ANSYS-Fluent® utilizando un modelo de radiación solar.

Mediante un diseño factorial completo se encontró que el diámetro del tubo y el flujo de entrada son variables críticas que inciden en la temperatura de salida del colector, posteriormente fue posible obtener la combinación de parámetros geométricos y operacionales que arrojan la temperatura de salida máxima, sin embargo, dicha área resultó ser muy alta.

Se buscó el área de captación solar menor a través de 3 casos distintos, encontrando 2 grupos de soluciones en comparación con la solución del caso base.

Para ambos se obtuvieron parámetros comerciales arrojando mayor temperatura de salida junto con reducción de costos y aumento en la eficiencia térmica.

### **Bibliografía**

- [1] Kim JT, Ahn HT, Han H, Kim HT, Chun W (2007). "The performance simulation of all-glass vacuum tubes with coaxial fluid conduit". *Int Commun Heat Mass Transf*;34:587–97.
- [2] Morrison GL, Budihardjo I, Behnia M (2005). "Measurement and simulation of flow rate in a water-in-glass evacuated tube solar water heater". *Sol Energy*;78:257–67.
- [3] Han H, Kim JT, Ahn HT, Lee SJ (2007). "A three-dimensional performance analysis of all-glass vacuum tubes with coaxial fluid conduit". *Int Commun Heat Mass Transf*;35:589–96.
- [4] Kim Y, Seo T (2007). "Thermal performances comparisons of the glass evacuated tube solar collectors with shapes of absorber tube". *Renew Energy*;32:772–95.
- [5] Tang R, Yang Y, Gao W (2011). "Comparative studies on thermal performance of water-in-glass evacuated tube solar water heaters with different collector tilt-angles". *Sol Energy*;85:1381–9.
- [6] Tang R, Yang Y (2014). "Nocturnal reverse flow in water-in-glass evacuated tube solar water heaters". *Energy Convers Manag* ;80:173–7.
- [7] Waheed AB, Buchholz R, Lou Y, Ziegler F (2012). "CFD based analysis of flow distribution in a coaxial vacuum tube solar collector with laminar flow conditions". *Int J Energy Environ Eng* ; 3:24.
- [8] Yao K, Li T, Tao H, Wei J, Feng K (2015). "Performance Evaluation of All-glass Evacuated Tube Solar Water Heater with Twist Tape Inserts Using CFD". *Energy Procedia*;70:332–9.
- [9] Alfaro-ayala JA, Martínez-rodríguez G, Picón-núñez M, Uribe-ramírez AR, Gallegos-muñoz A (2015). "Numerical study of a low temperature water-in-glass evacuated tube solar collector". *Energy Convers Manag*;94:472–81.
- [10] Facão J (2015). "Optimization of flow distribution in flat plate solar thermal collectors with riser and header arrangements". *Sol Energy*;120:104–12.
- [11] Tamayo Vera J, Laukkanen T, Sirén K (2014). "Performance evaluation and multi-objective optimization of hybrid photovoltaic-thermal collectors". *Sol Energy*;102:223–33.

# SUPERNOVAS CON EXTENSIÓN HIDRODINÁMICA

*Carlos Jared Figueroa Cervantes<sup>a</sup>, Dennis Jack<sup>b</sup>*

<sup>a,b</sup> Departamento de Astronomía, Universidad de Guanajuato, Callejón de Jalisco, Zona Valenciana A. P. 144, Guanajuato, Guanajuato, 36000, MÉXICO. cfigueroa@astro.ugto.mx, dennis@astro.ugto.mx

## Resumen

Se crea una extensión de código hidrodinámico para PHOENIX, con el que se realizarán simulaciones de atmósferas estelares, con el objetivo de mejorar la parte de transferencia radiativa mediante la inclusión de ecuaciones con dependencia temporal. Se realizarán pruebas exhaustivas al código comparando con resultados conocidos y se pondrán a prueba sus límites para finalmente modelar supernovas tipo Ia por simplicidad en su espectro de emisión y simetría al expandirse, con el posible objetivo de extender el código a una versión tridimensional y aplicarlo en un futuro a otros tipos de supernovas.

**Palabras clave:** *Supernovas, Código Hidrodinámico, Atmósferas Estelares.*

## Introducción

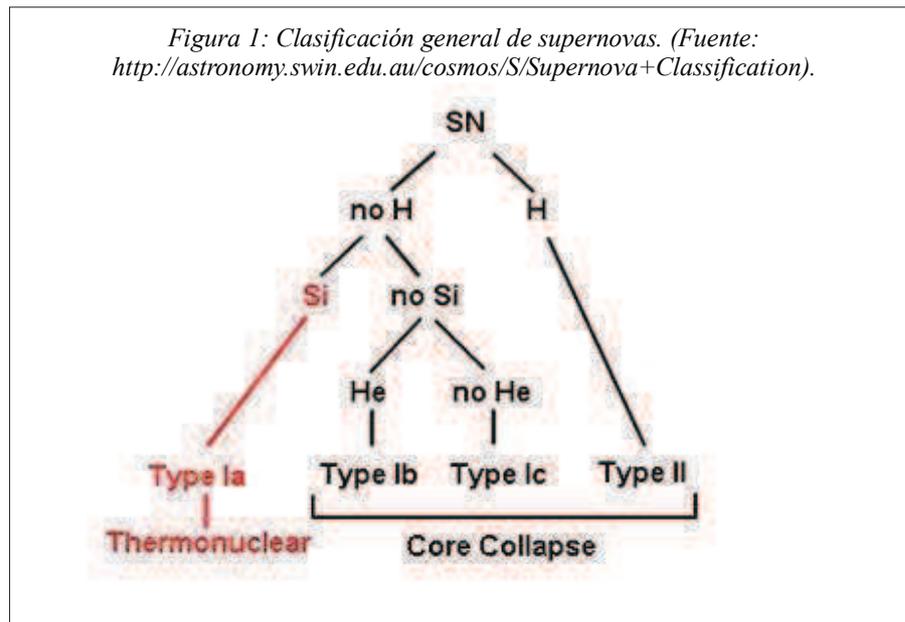
La clasificación básica de supernovas está dada principalmente por las características de sus espectros, principalmente con la forma del espectro de luz máxima y con el espectro que emiten alrededor de los 6 meses después del máximo, cuando la fotosfera retrocede y en el espectro de emisión domina las líneas de emisión de la nebulosa. A este último se le conoce como espectro *retardado* o *supernebular*.

Cuando hay evidencia de presencia de hidrógeno, se les llama “tipo II”, de lo contrario son “tipo I”. Dentro de las supernovas tipo I se clasifican en tres subtipos Ia, Ib o Ic. En el espectro de máxima luz del tipo SN Ia, existen evidencias de presencia de silicio pero no de helio ni de hidrógeno. En el espectro retardado (supernebular) se encuentra evidencia de presencia de hierro y cobre.

En el caso del tipo SN Ib, no se encuentra evidencia de hidrógeno ni silicio, pero si de helio en el espectro de luz máxima y además se encuentra oxígeno en el espectro supernebular.

Para el tipo SN Ic, no se encuentra hidrógeno, silicio ni helio en el espectro de luz máxima, pero si puede encontrarse oxígeno o calcio en el espectro supernebular.

De manera general, el tipo SN II junto con todos sus sub-tipos se caracterizan por presentar hidrógeno en el espectro máximo de luz.



Las supernovas del tipo SN I en general, se distinguen por carecer de líneas de absorción de hidrógeno prominentes en el espectro de luz máxima (como ya se mencionó), además de que en su mayoría ocurren en galaxias elípticas, donde la tasa de formación de estrellas masivas es muy pequeña (comparada con el tipo SN II). Estos hechos nos indican que en su mayoría, las supernovas del tipo SN I provienen de objetos poco masivos y carentes de envoltura de hidrógeno que crecen hasta volverse inestables y entonces explotan. Lo anterior no es posible en una estrella solitaria sin su envoltura de hidrógeno, por lo que es necesario que esto suceda en sistemas binarios.

Cuando una enana blanca excede el límite de *Chandrasekhar* (alrededor de 1.4 masas solares), la presión del gas de electrones degenerados en su interior ya no es capaz de contrarrestar la atracción gravitacional y la estrella comienza a destruirse. La temperatura interna aumenta abruptamente y el carbono comienza a transformarse en elementos más pesados mediante fusión. El proceso de fusión se desata en prácticamente toda la estrella y esto se conoce como *detonación*

*por carbono*. Una enana blanca requiere de una estrella compañera de la cual pueda acretar material y así exceder el límite de *Chandrasekhar*, como se ha explicado anteriormente.

Existen otros modelos que involucran enanas, sin embargo, presentan inconsistencias con las observaciones y de los conocidos, el anterior es el más apegado a las observaciones tanto en espectros de luz máxima como en supernebulares.

Otros tipos de supernovas, como las tipo II, se crean por la implosión - explosión de estrellas masivas (mayores a 8 masas solares), donde el material que se expande está formado principalmente de hidrógeno y helio gaseosos, por lo que aparecen en las curvas de luz de este tipo de supernovas. En este proceso de explosión, el núcleo de estas estrellas masivas alcanza a fusionar todos sus iones en hierro y después de eso solo se comienzan a desintegrar los iones en otros correspondientes a elementos más ligeros, pero este proceso de desintegración ocurre sumamente rápido (en menos de un segundo) por lo que el equilibrio con la atracción gravitacional se rompe abruptamente y explota esparciendo el material presente en las capas externas de la estrella masiva, produciendo así un perfil de luz típico de supernovas tipo II.

Mediante los estudios realizados a espectros de supernovas tipo II se han confirmado casi por completo las teorías y modelos de este tipo de supernovas. Para el caso del tipo SN I existen muchas incógnitas alrededor de las causas de estas violentas explosiones involucrando estrellas enanas lo cual es una gran motivación para modelar supernovas tipo I (particularmente tipo Ia) y proponer modelos que respalden las observaciones que hasta ahora se mantienen en inconsistencia.

En lo que respecta a supernovas tipo Ia, el mecanismo de explosión y la progenitora no han sido confirmados, sin embargo, se utilizan ampliamente en cosmología, por lo que se trata de un área de sumo interés para realizar investigación.

Visphot es un código antiguo que resuelve todas las ecuaciones de transferencia radiativa en el marco comóvil y en el límite no-relativista. La validez de las ecuaciones que maneja no se limita a regiones con camino libre medio pequeño. Cuando se limita a camino libre medio pequeño, nos encontramos con el inconveniente de que no podemos estudiar la radiación en regiones grandes comparadas con la atmósfera estelar, y esto es necesario debido a que las explosiones de supernovas superan por mucho esta escala.

Visphot fue desarrollado en 1991 en la universidad de California y el objetivo principal para su desarrollo fue mejorar los códigos de evolución estelar existentes hasta aquella fecha rompiendo las limitantes en cantidad de flujo o luminosidad. Para lograr esto, en Visphot se implementaron métodos de Newton Raphson[1] para resolver ecuaciones diferenciales y se resuelven utilizando un sistema de referencia comóvil. Algunas de las ecuaciones que resuelve Visphot son la ecuación de momento para el gas, la ecuación de continuidad, la de energía de fluido radiante, energía de radiación y momento de radiación. A continuación se muestran las 3 ecuaciones principales que conforman la extensión hidrodinámica:

$$\frac{D}{Dt} \left( \epsilon + \frac{E}{\rho} \right) = \epsilon - (P_g + Q + fE) \frac{D}{Dt} \left( \frac{1}{\rho} \right) - 4\pi \frac{\partial}{\partial M_r} (r^2 F) + (3f - 1) E \frac{v}{\rho r}, \quad (1)$$

La anterior (1) es la ecuación de fluido radiante, donde  $t$  es el tiempo,  $E$  es energía,  $f$  es la contante de Eddington,  $F$  es el flujo  $\rho$  es la densidad,  $M_r$  es la Masa a un radio fijo,  $r$  es el radio,  $P_g$  es la presión de radiación del gas,  $Q$  es el calor y  $e$  es la energía interna del gas.

$$\frac{D}{Dt} \left( \frac{E}{\rho} \right) = \frac{c}{\rho} (\kappa_p a T^4 - \kappa_E E) - fE \frac{D}{Dt} \left( \frac{1}{\rho} \right) - 4\pi \frac{\partial}{\partial M_r} (r^2 F) + (3f - 1) E \frac{v}{\rho r}, \quad (2)$$

Esta es la ecuación de energía de radiación (2), donde  $k_p$  y  $k_E$  son opacidades,  $a$  es la constante de radiación y  $T$  es la temperatura.

$$\frac{DF}{Dt} = -c \left( \chi + \frac{1}{3E} \left| \frac{\partial E}{\partial r} \right| \right) F - \frac{2v}{r} F - 4\pi r^2 \rho \left( c^2 \frac{\partial (fE)}{\partial M_r} + 2F \frac{\partial v}{\partial M_r} \right) - c^2 \frac{(3f - 1)E}{r}. \quad (3)$$

La ecuación (3) es la de momento de radiación, donde  $v$  es la velocidad y  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío.

PHOENIX [2,3] es desarrollado por el grupo teórico del observatorio de Hamburgo y modela atmósferas y espectros de estrellas incluyendo: estrellas de secuencia principal, gigantes, enanas blancas, objetos con vientos estelares, novas, supernovas, enanas marrón y planetas extrasolares gigantes. Puede generar resultados en 1D, 2D y hasta 3D utilizando diferentes geometrías en transporte radiativo tomando en cuenta material estático o en expansión relativista, implementa

equilibrio termodinámico no local para átomos con más de  $10^4$  niveles y  $10^5$  líneas principales. Utiliza 4 bases de datos atómicas con transiciones cerca de equilibrio termodinámico no local, con alrededor de 650 especies distintas en las ecuaciones de estado, incluyendo átomos, iones, moléculas y granos. Utiliza perfiles Voigt dependientes de la profundidad para ensanchamiento de Stark y Van der Waals, muestreo de opacidad dinámico para alrededor de 80 millones de líneas atómicas y para más de 1000 millones de líneas moleculares. Todo esto en código **FORTRAN 95** con partes en **C** y **C++** implementados en paralelo mediante **MPI** y **OpenMPI**. Para conocer a fondo el código PHOENIX y su funcionamiento, se recomienda consultar su manual en línea [4].

Debido a que Visphot mejoró los códigos de evolución estelar de su época, se volvió tentador simular espectros de supernovas, sin embargo, se enfocó en las tipo Ib. Se pretende aprovechar los fundamentos de Visphot y la inclusión de dependencia temporal, con base en el código PHOENIX para modelar supernovas tipo Ia. Lo anterior unido con los espectros detectados y medidos durante las últimas décadas, representa una excelente opción para realizar investigación.

Ya existen trabajos anteriores con inclusión de dependencia temporal [5], [6], [7], pero ésta es simple y limitada a supernovas tipo Ia, por lo que se pretende extender el alcance hidrodinámico en general y que se pueda aplicar a otros tipos de supernovas o incluso otros tipos de objetos estelares que presenten cierta dependencia temporal.

En general, es importante incluir la dependencia temporal presente en las ecuaciones que describen los procesos físicos del desarrollo de supernovas para modelar mejor los espectros observados en este tipo de eventos.

### **Metodología**

Creación de un código de radiación hidrodinámica mediante la actualización de la transferencia radiativa al estilo de PHOENIX y mediante la inclusión de dependencia temporal, aprovechando los buenos fundamentos de otros códigos que probaron su eficiencia y efectividad anteriormente, como Visphot.

El código se está desarrollando en lenguaje de programación FORTRAN para exclusiva compatibilidad con el código PHOENIX como una mejora de la extensión hidrodinámica básica presentada en [5].

Una vez creada dicha extensión, se pondrá a prueba comparándola con resultados obtenidos anteriormente [2, 5, 6] y evaluando casos límite que pongan a prueba los límites del código.

Una vez probado el código, se modelaran curvas de luz de supernovas tipo Ia y posteriormente de algunos otros tipos. Se realizarán pruebas utilizando diferentes parámetros como *presión externa*, *radio a determinada profundidad óptica*, *temperatura efectiva* o *luminosidad radiativa total*, *abundancias* (para todos los elementos en cuestión), entre otros. Deseamos obtener resultados cercanos a los espectros detectados.

Con la dependencia temporal que se desarrollará, se utilizarán los espectros temporales de la supernova SN 2014J obtenidos con nuestro telescopio TIGRE [8] como comparación para los resultados de las simulaciones.

Debido a la inclusión de la dependencia temporal, será posible modelar atmósferas estelares y evolución temporal de supernovas.

Los resultados que se logren con el nuevo código serán comparados con los resultados existentes (por ejemplo [5,6,7]) generados por el código antiguo.

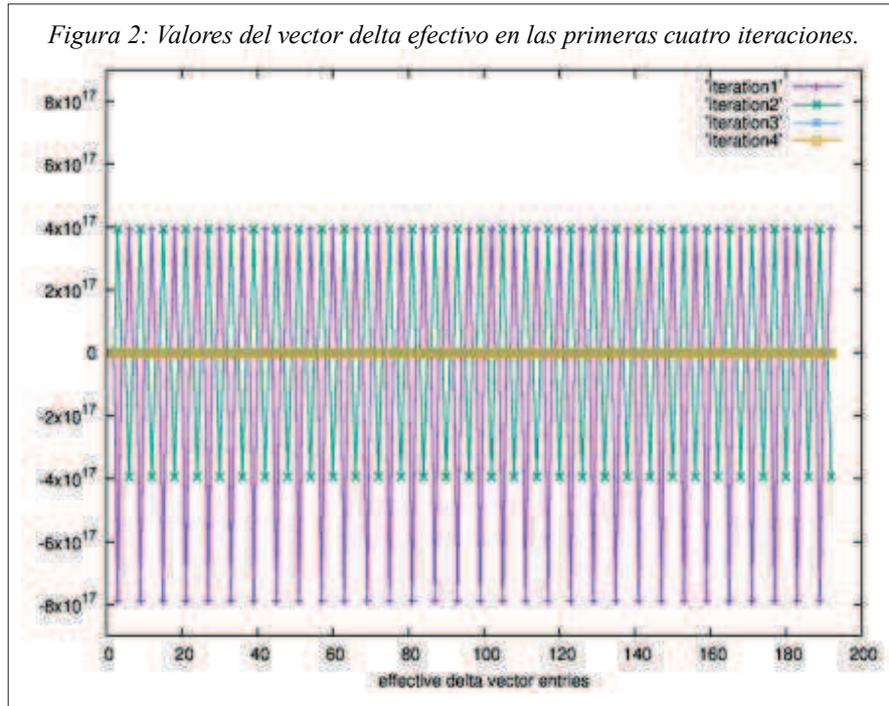
Finalmente, si hay oportunidad, se pretende extender el código hidrodinámico al caso tridimensional de PHOENIX.

## **Resultados**

Hemos obtenido resultados buenos en cuanto a estabilidad y precisión durante las primeras pruebas preliminares al código. Seguimos trabajando para obtener los primeros resultados completos del código después de terminar la fase de depuración para comenzar las simulaciones de casos reales y comparar con algunos resultados observacionales.

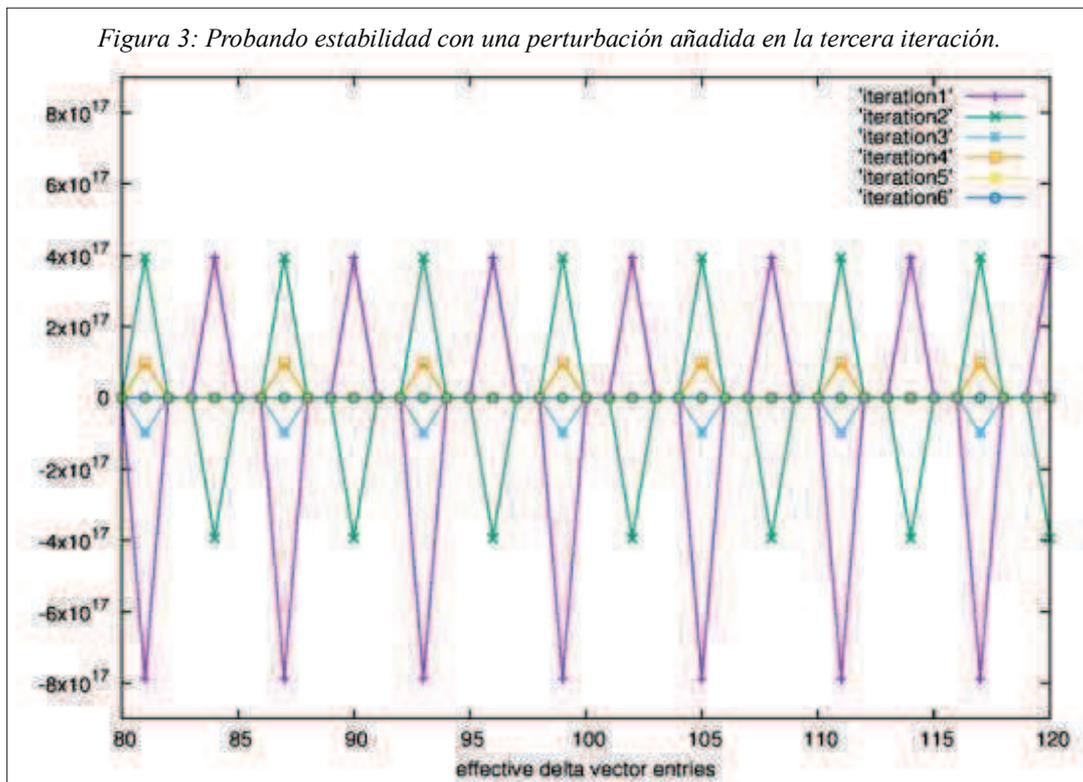
El código ha mostrado convergencia en un máximo de 4 iteraciones, lo cual es esperado en algoritmos de tipo Newton – Raphson, como se puede apreciar en la figura 2.

Figura 2: Valores del vector delta efectivo en las primeras cuatro iteraciones.

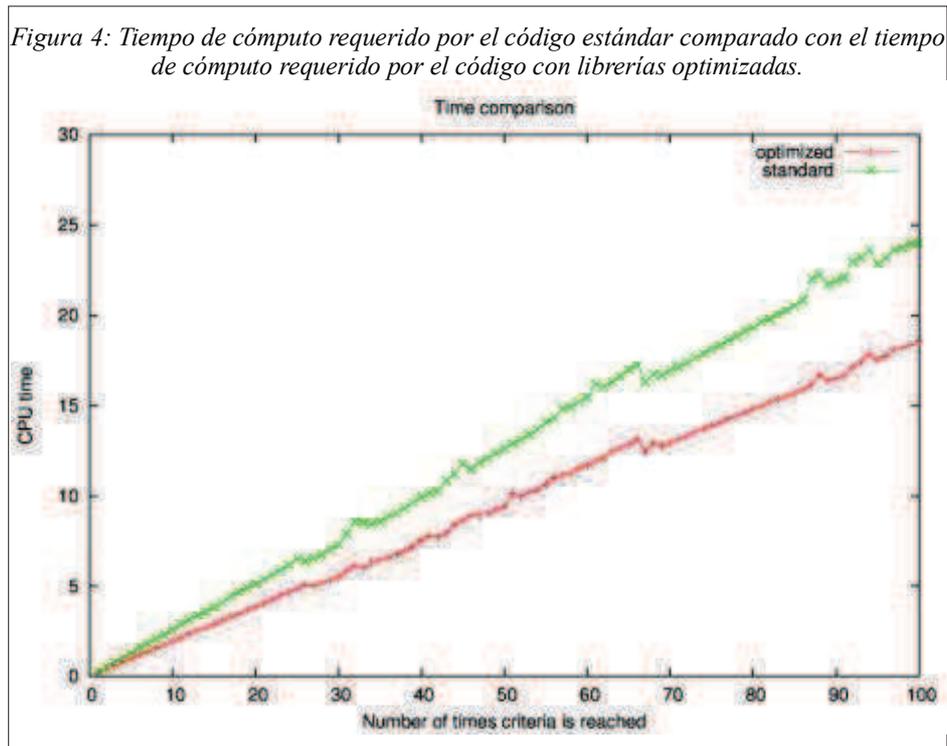


Para probar la estabilidad del código una perturbación de entre 30 y 50% del valor del vector función fue añadida en la tercera iteración. En la figura 3 podemos ver cómo se atenúa la perturbación y el algoritmo converge en una iteración más.

Figura 3: Probando estabilidad con una perturbación añadida en la tercera iteración.



Debido a que las operaciones con matrices son requeridas en numerosas ocasiones al correr el código, y también debido a que las matrices que se manejan son de dimensiones grandes (entre 192x192 y 1536x1536) desarrollamos un conjunto de códigos que se enfocan en optimizar la lectura, escritura y operación de arreglos de grandes dimensiones. En la figura 4 podemos ver los resultados del tiempo que requiere el código optimizado comparado con el código estándar.



Para la realización de la figura 4 se utilizó una computadora con un procesador de 4 núcleos a 2.4 Ghz y 8Gb de memoria de acceso aleatorio. Los números en el eje horizontal representan la cantidad de veces que se llegó al criterio de convergencia ( $10^{-8}$ ) en todas las entradas del vector delta.

## Conclusiones

Aunque el código aún no está completo y se requiere continuar con la fase de depuración, ya se han obtenido resultados preliminares satisfactorios para continuar con la extensión hidrodinámica. Los resultados que pronto se obtendrán formarán parte medular del trabajo de tesis para obtener el grado.

## Bibliografía

- [1] Kiusalaas, J. (2005) “*Numerical Methods in Engineering with MATLAB*”, Cambridge
- [2] Hauschildt, P., Baron, E. (1999) “Numerical solution of the expanding stellar atmosphere problem”, *JCAM* 109: 41-63.
- [3] Hauschildt, P., Baron, E. (1992) “A fast operator perturbation method for the solution of the special relativistic equation of radiative transfer in spherical symmetry”, *JQSRT* 47: 433-453.
- [4] [http://www.hs.uni-hamburg.de/index.php?option=com\\_content&view=article&id=14&Itemid=294&lang=en](http://www.hs.uni-hamburg.de/index.php?option=com_content&view=article&id=14&Itemid=294&lang=en)
- [5] Jack, D., Hauschildt, P. H., Baron, E. (2009) “Time-dependent radiative transfer with PHOENIX”, *Astronomy and Astrophysics*, Volume 502, Issue 3, pp.1043-1049.
- [6] Jack, D., Hauschildt, P. H., Baron, E. (2011) “Theoretical light curves of type Ia supernovae”, *Astronomy and Astrophysics*, Volume 528, id.A141, 11 pp.
- [7] Jack, D., Hauschildt, P. H., Baron, E. (2012) “Near-infrared light curves of type Ia supernovae”, *Astronomy and Astrophysics*, Volume 538, id.A132, 5 pp.
- [8] Schmitt, J. H. M. M.; Schröder, K.-P.; Rauw, G.; Hempelmann, A.; Mittag, M.; González-Pérez, J. N.; Czesla, S.; Wolter, U.; Jack, D.; Eenens, P.; Trinidad, M. A. (2014), “TIGRE: A new robotic spectroscopy telescope at Guanajuato, Mexico”, *Astronomische Nachrichten*, Vol.335, Issue 8, p.787

## AGUJEROS NEGROS DE ALTA MASAS EN GALAXIAS ACTIVAS CERCANAS

*F. J. Romero-Cruz<sup>a</sup>, J. P. Torres-Papaqui<sup>a</sup>, R. A. Ortega-Minakata<sup>b</sup>, A. Morales<sup>a</sup>, C. Añorve<sup>c</sup>, M. Chow- Martínez<sup>a</sup>,  
A. Robleto-Orúz<sup>a</sup>, J. J. Trejo-Alonso<sup>d</sup> y D. Neri-Larios<sup>e</sup>*

<sup>a</sup> Posgrado en Ciencias. Departamento de Astronomía, Universidad de Guanajuato. Apartado postal 144. Guanajuato, Guanajuato, C. P. 36000. MÉXICO.

[fromero@astro.ugto.mx](mailto:fromero@astro.ugto.mx), [papaqui@astro.ugto.mx](mailto:papaqui@astro.ugto.mx), [rene@astro.ufrj.br](mailto:rene@astro.ufrj.br), [amorales@astro.ugto.mx](mailto:amorales@astro.ugto.mx), [canorve@gmail.com](mailto:canorve@gmail.com),  
[marcel@astro.ugto.mx](mailto:marcel@astro.ugto.mx), [arobleto@astro.ugto.mx](mailto:arobleto@astro.ugto.mx), [jjtrejo-alonso@hotmail.com](mailto:jjtrejo-alonso@hotmail.com), [danieln1@student.unimelb.edu.au](mailto:danieln1@student.unimelb.edu.au)

<sup>b</sup> Observatorio do Valongo, Universidad Federal do Rio de Janeiro. BRASIL

<sup>c</sup> FACITE, Universidad Autónoma de Sinaloa. Culiacán, Sinaloa. C. P. 70010. MÉXICO.

<sup>d</sup> Ingeniería en Software, Universidad Enrique Díaz de León. Guadalajara, Jalisco. C. P. 44100. MÉXICO

<sup>e</sup> School of physics. The University of Melbourne. Parkville, Victoria 3010. AUSTRALIA

### Resumen

En un trabajo previo en 2014, López-Cruz et al. hallaron que la galaxia mas brillante del cúmulo A85 hospeda un agujero negro supermasivo. La masa se estimó con varios métodos y los resultados fueron sorprendentes pues la diferencia en los valores estimados entre métodos espectroscópicos y fotométricos fue de 2 órdenes de magnitud (la masa estimada varió entre  $10^9$  y  $10^{11}$  masas solares). Comenzamos este estudio considerando que las técnicas de espectroscopía de campo integrado (IFU por sus siglas en inglés) mejoran notablemente nuestra capacidad de resolver pequeñas regiones de las galaxias (especialmente el bulbo) que son las que contienen- teóricamente- los agujeros negros y por lo tanto estas técnicas permiten estimar con mayor precisión las masas de dichos objetos. Consideramos una muestra de galaxias cercanas observadas con el survey CALIFA (liberación de datos número 2) y usando diferentes aperturas estimamos la dispersión de velocidades (utilizando el código Starlight) y luego estimamos la masa del Agujero negro. En paralelo usamos el código GALFIT para estimar la masa utilizando la fotometría de dichas galaxias y hemos observado que la diferencia en las masas se mantiene al usar ambos métodos.

**Palabras clave:** *Agujeros negros supermasivos, Galaxias activas.*

### Introducción

En la actualidad se considera que todas las galaxias hospedan un agujero negro en sus núcleos, la masa de este puede variar desde unas  $10^6$  masas solares hasta masas mayores a  $10^9$  masas solares. En este trabajo consideramos galaxias cercanas cuya clasificación es de galaxias activas con tasa de formación estelar baja. La idea principal es estimar la masa del agujero negro utilizando técnicas de espectroscopía de campo integrado y de fotometría. La principal diferencia con el

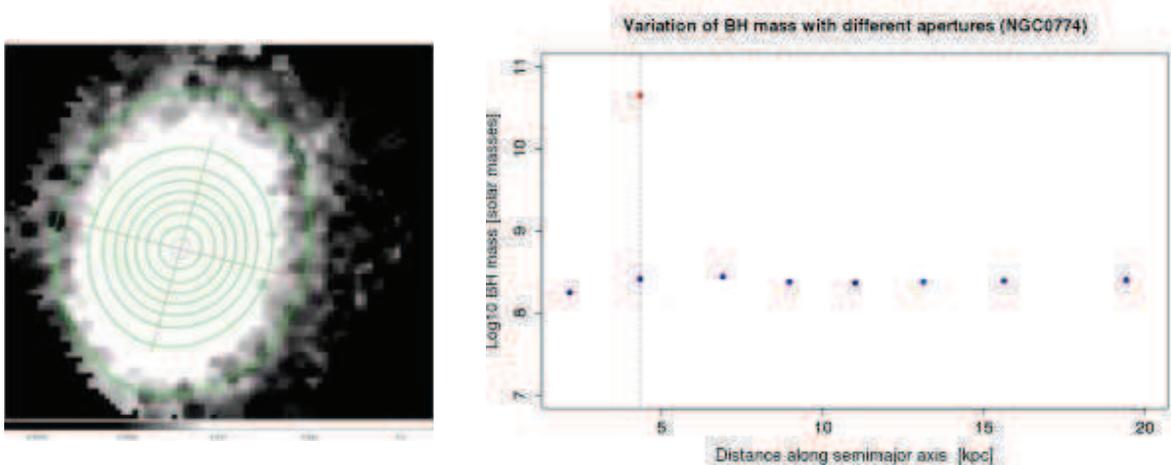
trabajo realizado por López-Cruz et al. en 2014 [1] es que la espectroscopia de campo integrado permite una resolución mucho mas alta que cualquier otro método anterior y en especial con ella es posible medir la dispersión de velocidades en el bulbo de las galaxias y estimar con mucha precisión la masa del agujero negro. Existen diversos métodos que pueden usarse para estos fines, para el caso de la estimación espectroscópica utilizamos el código STARLIGHT desarrollado por Cid-Fernandes et al. [2], el cual combina un gran número de espectros sintéticos para buscar una combinación lineal que reproduzca el espectro observado y a partir de ahí se analizan las líneas de emisión para determinar las características físicas de la región que las emitió. En particular nosotros utilizamos la dispersión de velocidades calculada a partir de los anchos de línea equivalentes. Para el caso de el análisis fotométrico usamos otro código denominado GALFIT (Peng, Ch. [3]) el cual fue diseñado para extraer componentes estructurales de una imagen astronómica bidimensional (en nuestro caso galaxias) mediante el uso de funciones paramétricas que se ajustan a perfiles de brillo en la imagen. El ajuste se hace utilizando diferentes tipos de función dependiendo del tipo de galaxia que quiera analizarse. GALFIT se corre sobre imágenes en formato FITS descargadas también del SDSS.

### **Metodología**

A partir de la base de datos de CALIFA (Sánchez et al. 2015 [4]), seleccionamos una muestra de galaxias con morfología temprana (E0 a S0), sin barras y aisladas. De esta muestra de 101 galaxias, aproximadamente el 25% son S0 y mas de dos tercios están clasificadas entre E3 y E7. El hecho de que CALIFA se haya construido a partir del SDSS, garantiza que las imágenes en FITS tengan una muy buena calidad y puedan emplearse para correr GALFIT y hallar parámetros fotométricos muy precisos.

En primer lugar tomamos los datos de CALIFA y seleccionamos diferentes aperturas usando niveles de contorno en DS9. Tomamos el espectro integrado y corrimos STARLIGHT en él. Esto nos permitió obtener diferentes valores para la dispersión de velocidades. Para estimar la masa del agujero negro usamos la relación de escala proporcionada por McConnell et al. [5].

Posteriormente utilizamos el software GALFIT para ajustar un perfil de luz a cada galaxia. En nuestro caso utilizamos un perfil de Nuker dado que éste fue desarrollado precisamente para ajustar perfiles en galaxias elípticas. Una vez obtenidos los parámetros necesarios pudimos estimar la masa del agujero negro usando la relación de escala dada por Rusli et al. [6].



**Figura 1.** Ejemplo de niveles de contorno en un cubo de datos de CALIFA para la galaxia NGC0774 (imagen izquierda) y del cálculo de la dispersión de velocidades y la estimación de masa del agujero negro. El punto en rojo es la masa calculada por fotometría. Se observa la diferencia de 2 órdenes de magnitud.

En la tabla 1 (Apéndice) se resumen los principales parámetros considerados, se muestra un ejemplo de 4 galaxias. Como puede verse, el corrimiento al rojo (estimación de la distancia a la galaxia) es similar en todos los casos así como la escala en la resolución en kpc.

## Resultados

En las galaxias analizadas hasta ahora, se ha observado consistentemente que la diferencia en la estimación de las masas por los dos métodos (espectroscopía y fotometría), sigue siendo de poco menos de dos órdenes de magnitud. En las tablas 2 y 3 se observan los resultados hallados para las 4 galaxias de ejemplo usadas en esta presentación.

Adicionalmente, analizamos la signatura infrarroja de cada galaxia de acuerdo con el diagrama diagnóstico provisto por Coziol et al. en 2014 [7] y corroboramos que las galaxias en la muestra se clasifican como Galaxias con núcleo activo y baja tasa de formación estelar.

## Conclusiones

La estimación de las masas así como el tipo de actividad en las galaxias analizadas es consistente con la hipótesis de que los agujeros negros más evolucionados son los mas masivos y dado que ya han acretado la mayoría del gas disponible, la tasa de formación estelar es baja. Sin embargo la diferencia de masas estimada por los dos métodos usados (espectrometría y fotometría) si bien es menor que la reportada por López-Cruz et al. continúa siendo significativa. Es necesario analizar con detalle los procesos físicos involucrados para entender las razones de estas diferencias.

## **Bibliografía**

- [1] López-Cruz, O. et al. (2014) “The brightest cluster galaxy in A85: The largest core known so far”. *ApJL*, 795, L13
- [2] Cid-Fernandes, R. et al. (2005) “Semi-empirical analysis of Sloan Digital Sky Survey galaxies I. Spectral synthesis method”. *MNRAS*, 358, 683
- [3] Peng, Ch. Et al. (2002) “Detailed structural decomposition of galaxy images”. *AJ*, 124, 266
- [4] Sánchez S. F. et al. (2015) “CALIFA, the Calar Alto Legacy Integral Field Area survey. III. Second public data release”. *A&A*, 576A, 135G
- [5] McConnell, N. et al. (2013) “Revisiting the scaling relations of black hole masses and host galaxies properties”. *ApJ*, 764, 184
- [6] Rusli, S. et al. (2013) “Depleted galaxy cores and dynamical black hole masses”. *AJ*, 146, 160
- [7] Coziol, R. et al. (2015) “Comparing narrow and broad line AGNs in a new Diagnostic Diagram for emission line galaxies based on WISE data”. *AJ*, 149, 192

## Apendice (Tablas)

**Table 1:** Parameters of the galaxies considered in this sample.

Galaxy	CALIFA ID	Type	$z$	Scale (kpc/'' )
NGC0774	072	S0	0.0154	0.316
NGC1361	128	E5	0.0175	0.358
NGC2981	279	E6	0.0226	0.459
NGC7623	912	S0	0.0122	0.251

**Table 2:** Estimation of  $\sigma$  and BH mass for apertures near  $r_b$ .

Galaxy	$r_b$ (")	$\sigma$ (km s <sup>-1</sup> )	$\log M_\bullet$ ( $M_\odot$ )
NGC0774	4.34	202.54	8.4185
NGC1361	3.10	221.39	8.6195
NGC2918	3.50	252.36	8.9151
NGC7623	1.5	202.61	8.4193

**Table 3:** Estimation of BH mass using a Nuker profile with Galfit.

Galaxy	Mag	$r_b$ (")	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\log M_\bullet$ ( $M_\odot$ )
NGC0774	17.84	13.74	0.59	2.61	0.15	10.6538
NGC1361	16.51	4.55	0.54	2.09	0.02	10.2621
NGC2918	17.35	13.22	0.94	2.69	0	10.7875
NGC7623	15.94	5.13	1.06	2.31	0.74	10.1681

# RELACIÓN ENTRE LA ACTIVIDAD ESTELAR Y LA POBLACIÓN DE EXOPLANETAS

L. M. Flor Torres<sup>a</sup>, R. Coziol<sup>b</sup>, K. -P. Schröder<sup>c</sup>, y D. Jack<sup>d</sup>

<sup>a,b,c,d</sup> Departamento de Astronomía, Universidad de Guanajuato, Callejón de Jalisco S/N. Colonia Valenciana. Código Postal 36240, Guanajuato, Gto, México.

<sup>a</sup>[lfior@astro.ugto.mx](mailto:lfior@astro.ugto.mx), <sup>b</sup>[rcoziol@astro.ugto.mx](mailto:rcoziol@astro.ugto.mx), <sup>c</sup>[kps@astro.ugto.mx](mailto:kps@astro.ugto.mx), <sup>d</sup>[dennis@astro.ugto.mx](mailto:dennis@astro.ugto.mx)

## Resumen

Se propone estudiar, en más detalle, las características de una muestra grande de estrellas (~ 60 estrellas) las cuales son orbitadas por exoplanetas, mediante observaciones con el telescopio TIGRE. En este caso, se hará un análisis por separado de estrellas con sistemas simples de exoplanetas (1 estrella y 1 exoplaneta), y estrellas en sistemas múltiples (más de un exoplaneta), tomando el Sol como punto de comparación.

**Palabras clave:** *Exoplanetas, estrellas, espectroscopía*

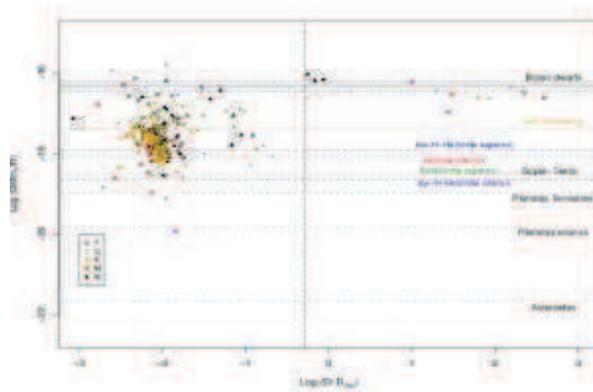
## Introducción

Hasta la fecha se considera que el número de exoplanetas “confirmados” llega a 3533 en <http://exoplanet.eu/>[1]. Estos exoplanetas han sido detectados mediante diferentes técnicas, entre ellas las más importantes son: 1) la velocidad radial y 2) el tránsito. Estudiar estos exoplanetas es algo complicado, puesto que la información disponible es escasa. En general, se han encontrado que la mayoría de los exoplanetas son extremadamente cercanos de su estrella, incluso más cercanos (periodo corto) que Mercurio está del Sol. Además, la mayoría cuentan con características (de masa y radio) mayores que Júpiter, “Júpiter calientes”, o planetas “auto-gravitantes” (SGE) formados posiblemente de Hidrógeno Líquido Metálico (HLM)[2]. Adicionalmente, se han encontrado exoplanetas con características diferentes, como por ejemplo las Súper Tierras. Al ver la diferencia entre estos objetos y los que pertenecen a nuestro Sistema Solar, nos lleva a pensar que el proceso de formación de estos cuerpos es diferente. Para estudiar este problema se propone el estudio de las estrellas huéspedes de los exoplanetas. Tomando en cuenta que la formación de planetas es un proceso rápido y hace parte de una etapa normal en la formación de estrellas de baja masa, sugiere que la formación de las estrellas huéspedes debe ser diferente para sistemas planetarios diferentes.

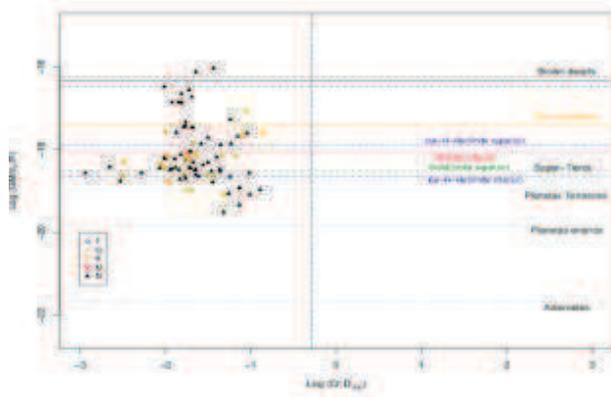
## Muestra

En este trabajo se hará uso de la lista de exoplanetas tomada de <http://exoplanet.eu/>[1] el día 31 de Agosto de 2015. Nuestra muestra principal contiene 414 exoplanetas con los valores de la masa, radio y semieje mayor. Con respecto a los sistemas simples y múltiples tenemos 320

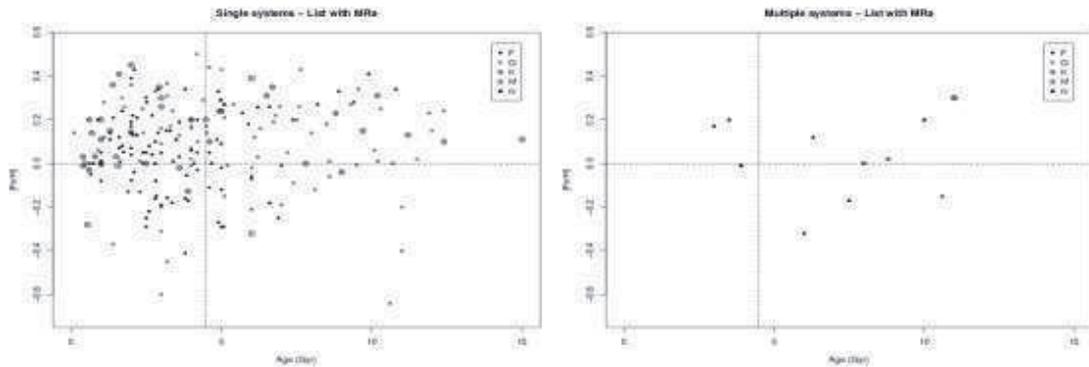
sistemas de **un exoplaneta**, 20 sistemas de **2 exoplanetas**, 10 sistemas de **3 exoplanetas**, 2 sistemas de **4 exoplanetas**, 1 sistema de **5 exoplanetas** y 1 sistema de **6 exoplanetas**. Estos sistemas, tanto simples como múltiples, se encuentran orbitando alrededor de estrellas de tipo B, A, F, G, K, M, T, entre otras. En este caso nosotros centraremos TODO nuestro estudio en las estrellas de tipo F, G, K, M y las que no tienen un tipo espectral determinada (la cual hemos llamado "N"), puesto que son estos tipos espectrales los que se cuentan con mayores datos. En las Figura 1 (Sistemas simples) y Figura 2 (Sistemas múltiples) se presentan las características de los planetas de nuestra muestra, en donde se indica el tipo espectral de su estrella huésped y la clasificación según nuestro diagrama de diagnóstico. En la Figura 3 se hace un análisis de la relación entre la metalicidad y la masa de las estrellas en sistemas simples (izquierda de la Figura 3) y sistemas múltiples (derecha de la Figura 3).



**Figura 1.** Diagrama diagnóstico para exoplanetas en sistemas simples. Se indica los diferentes tipos de planetas posibles. La mayoría son "Hot-Jupiter" o SGEs.



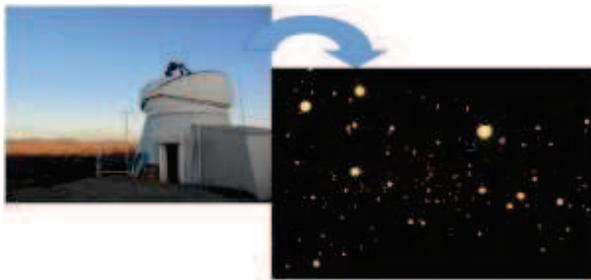
**Figura 2.** Diagrama diagnóstico para exoplanetas en sistemas múltiples. La mayoría tiene masa más baja que es sistema simple.



**Figura 3.** Relación entre la metalicidad y la edad para los sistemas simples (*izquierda*) y sistemas múltiples (*derecha*); ¿podrá haber una diferencia de edad y metalicidad?

### Metodología

Una de las metas de nuestro trabajo es determinar si existe una relación entre la actividad estelar (relacionada con la edad) y la presencia de sistemas planetarios, ya sean simples o múltiples.



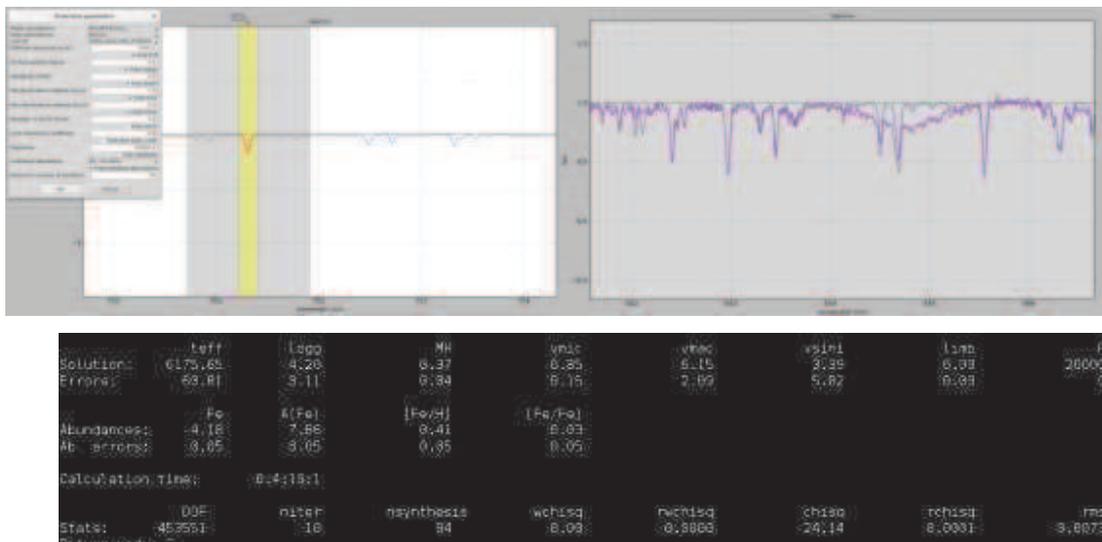
**Figura 4.** Fotografía del telescopio EL TIGRE (*izquierda*). Imagen artística de los sistemas exoplanetarios (*derecha*)

Para hacer este análisis nos basaremos en resultados observacionales homogéneos, usando el telescopio de 1.2m TIGRE[3], ubicado en el observatorio La Luz en Guanajuato (Figura 4), equipado del espectrógrafo de alta resolución HEROS.

Como proyecto piloto, se hizo la observación de 5 estrellas (HD 46375, HD 75289, HD 88133, HD 149143, HD 179070), las cuales hacen parte de nuestra muestra total.

Para el análisis de los espectros se usa el programa como el iSpec[4]. iSpec es un código abierto para el análisis espectral, el cual genera un espectro sintético con ciertos parámetros astrofísicos ( $T_{\text{eff}}$ , gravedad superficial, metalicidad y abundancias) y es comparado con el espectro obtenido en la observación, de esta manera se puede obtener las características físicas de la estrella observada (*Ver Figura 5*).

Obteniendo estos resultados tendremos mayor información de estas estrellas, y así se podrá comparar con las estrellas del mismo tipo espectral pero que no tengan planetas y se estudiará cualquier variación que se presente, la cual podría deberse a la presencia de planeta(s). Para el análisis de los parámetros físicos, contamos con el código PHOENIX[5], el cual permite computar modelos físicos de las atmósferas estelares y planetarias.



**Figura 5.** Espectro observado y analizado por *iSpec* (arriba), y sus respectivos resultados preliminares (abajo)

Como resultado de nuestras observaciones y análisis, se determinará las características de estrellas en sistemas simples y múltiples de planetas, las cuales serán comparadas con aquellas estrellas del mismo tipo espectral pero que no tengan planetas. También se buscará ver si la existencia de planetas, en particular planetas masivos cerca de sus estrellas como los “Hot-Jupiter” y SGE, pueden influir sobre la actividad normal de las estrellas.

## Discusión

Con las herramientas dichas anteriormente, se podrá obtener mayor información sobre las estrellas huéspedes (“host-star”) de sistemas planetarios (simples o múltiples), y así podremos comparar con los resultados de estrellas que sean del mismo tipo espectral pero que no tengan planetas. De esta forma podremos concluir si hay variación en uno o varios de los parámetros físicos de las estrellas, es decir, si el planeta influye en alguna perturbación en la estrella.

## Bibliografía

- [1] Schneider, J., Dedieu, C., Le Sidaner, P., Savalle, R., & Zolotukhin, I., 2011, “*Defining and cataloging exoplanets: The exoplanet.eu database*”, A&A, A79,532, 11.
- [2] Flor Torres, L.M., Coziol, R., Schröder, K.-P., Caretta, C.A., and Jack, D. 2016, “*Relation between Brown Dwarfs and Exoplanets*”, arXiv:1607.07922.
- [3] Schmitt, J. H. M. M., Schröder, K.-P., Rauw, G., et al. 2014, “*TIGRE: A new robotic spectroscopy telescope at Guanajuato, Mexico*”, Astronomische Nachrichten, 335, 787
- [4] Blanco-Cuaresma, S., Soubiran, C., Heiter, U., & Jofré, 2014, “*Determining stellar atmospheric parameters and chemical abundances of FGK stars with iSpec*”, A&A, 569, A111
- [5] Hauschildt, P. H. & Baron, E. 2013, “*PHOENIX MANUAL*”, 1, 338

# SIMULACIÓN MEDIANTE DINÁMICA DE FLUIDOS COMPUTACIONAL DEL FLUJO MONOFÁSICO EN UN REACTOR MULTISTACK DE TIPO FILTRO-PRENSA.

Miguel Ángel Sandoval López <sup>1\*</sup>, Rosalba Fuentes Ramírez <sup>1</sup>, Luis Nava Montes de Oca <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, Norial Alta S/N, Guanajuato, Guanajuato, 36050, México.

\* [ma.sandovallopez@ugto.mx](mailto:ma.sandovallopez@ugto.mx)

<sup>2</sup> Departamento de Ingeniería Geomática e Hidráulica, Universidad de Guanajuato, Av. Juárez 77, Zona Centro, Guanajuato, Guanajuato, 36000, México.

## Resumen

Simulaciones numéricas mediante el uso de la Dinámica de Fluidos Computacional (CFD) fueron llevadas a cabo para el estudio del flujo monofásico dentro del reactor electroquímico de tipo filtro prensa (REQ) multicanal de escala pre-piloto. Perfiles de velocidad y líneas de corriente se obtuvieron a partir de la resolución de las ecuaciones de Navier-Stokes promediadas en el Reynolds (RANS) acopladas al modelo estándar de turbulencia k-ε. La hidrodinámica mostró la presencia de *jets flow* a la entrada de cada canal, mientras que a longitudes de 12-15 cm a lo largo del canal se desarrolló un patrón de flujo de tipo pistón para todas las velocidades de flujo estudiadas,  $1.2 \leq u \leq 2.1 \text{ cm s}^{-1}$ . La magnitud del campo de velocidad para cada canal fue diferente debido a la turbulencia generada por el cambio de dirección del fluido. Simulaciones de Distribución de Tiempos de Residencia (DTR) indicaron que el comportamiento del fluido tiende hacia un patrón de tipo mezclado continuo, debido a que la tubería superior que une la salida de cada canal actúa como un mezclador.

**Palabras clave:** *Dinámica de Fluidos Computacional, Reactor Filtro Prensa, Hidrodinámica.*

## Introducción

El nivel de ion fluoruro en el agua potable se ha convertido en un problema de salud a nivel mundial. Para reducir su concentración existen varios métodos de remoción, entre ellos la Electrocoagulación (EC), técnica empírica (fundamentada en parámetros que influyen en el grado de remoción del contaminante) debido al no escalamiento de los REE [1]. La hidrodinámica, es uno de los criterios considerados para el diseño y operación del REE, su caracterización involucra

la solución de ecuaciones de balance de masa y de momento [2]. Mientras más complejo se vuelva el sistema es necesario el uso de herramientas numéricas para obtener una solución de las ecuaciones, CFD es una herramienta útil para resolver este problema [3]. Bajo condiciones de flujo turbulento y fluido incompresible, las ecuaciones de Navier-Stokes se combinan con las ecuaciones promedio de movimiento produciendo las RANS acopladas al modelo kappa-épsilon (k-ε):

$$(\rho u \cdot \nabla)u = -\nabla P + \nabla \cdot ((\mu + \mu_T)(\nabla u + \nabla u^T)) \quad (1)$$

Donde  $\rho$  es la densidad,  $u$  es la velocidad promedio,  $P$  es la presión,  $\mu$  es la viscosidad,  $\nabla u^T$  es la transpuesta del gradiente de velocidad promedio y  $\mu_T$  ( $\mu_T = \rho C_\mu (k^2/\varepsilon)$ ) es la viscosidad turbulenta.

Los términos de  $k$  y  $\varepsilon$  vienen dados respectivamente por las ecuaciones:

$$\rho(u \cdot \nabla)k = \nabla \cdot [(\mu + (\mu_T/\sigma_k))\nabla k] + P_k - \rho\varepsilon \quad (2)$$

$$\rho(u \cdot \nabla)\varepsilon = \nabla \cdot [(\mu + \mu_T/\sigma_\varepsilon)\nabla \varepsilon] + C_{\varepsilon_1} P_k (\varepsilon/k) - \rho C_{\varepsilon_2} (\varepsilon^2/k) \quad (3)$$

Donde  $C_\mu, C_{\varepsilon_1}, C_{\varepsilon_2}, \sigma_\varepsilon, \sigma_k$  son constantes del modelo,  $k$  es la energía cinética turbulenta,  $\varepsilon$  es la velocidad de disipación de la energía turbulenta y  $P_k$  es el término de producción de energía ( $P_k = \mu_T [\nabla u : (\nabla u + (\nabla u)^T)]$ ) [4].

Las condiciones de frontera correspondientes para este modelo hidrodinámico son;

- En la entrada, velocidad de entrada normal.

$$u = -U_o \cdot n \quad (4)$$

Donde  $U_o$  es la velocidad promedio del fluido a la entrada y  $n$  es el vector normal unitario.

- En la salida, presión de salida ( $P_o$ ) igualada a un esfuerzo normal:

$$[-P + (\mu + \mu_T)(\nabla u + (\nabla u)^T)]n = -nP_o \quad (5)$$

- Para las paredes la condición de no deslizamiento, una velocidad dada a una distancia  $y^+$ .

$$u^+ = 2.5 \ln y^+ + 5.5 \quad (6)$$

Donde  $u^+$  es el componente de la velocidad adimensional normal a la pared,  $y^+$  es la distancia adimensional de la pared a capa límite [5].

La desviación de la idealidad del fluido se analizó a partir de las curvas DTR, que consisten en introducir al reactor, en un instante  $t=0$ , una cantidad de trazador con una concentración dada ( $C_0$ ), midiendo después la concentración a la salida en función del tiempo ( $C$ ). El transporte de masa fue simulado con la ecuación de convección-difusión en régimen turbulento y transitorio [5].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \cdot \nabla C + \nabla \cdot (D + D_T) \nabla C \quad (7)$$

Donde  $D$  es el coeficiente de difusión y  $D_T$  es el término de difusión turbulenta.

Las condiciones de frontera correspondientes para este modelo de transporte de especies diluidas:

- En la entrada, concentración inicial igual a cero en un tiempo igual a cero.

$$C = C_0 y(t) / y(0) \quad (8)$$

- En la salida, cero flux:

$$n \cdot (-(D + D_T) \nabla C) = 0 \quad (9)$$

- En las paredes, cero flux:

$$-n \cdot N = 0 \quad (10)$$

Siendo  $N$  el flux del trazador.

## Metodología

### *Sistema Electroquímico*

El REE está constituido por dos placas de polipropileno soportadas por dos placas de acero inoxidable. El ensamble del reactor forma tres canales por donde circula la solución. Como cátodos y ánodos de sacrificio, se utilizarán electrodos manufacturados de Al comercial 99.9%. La entrada del fluido se realiza por la parte inferior, mientras que la descarga se localiza en la parte superior. Las dimensiones del canal son 16 x 4 x 0.6 cm y cada uno cuenta con cinco distribuidores unidos a su vez con la tubería interna de diámetro de 1.3 cm.

### *Hidrodinámica.*

La resolución numérica de la ecuación 1 se llevó a cabo en 3D vía elemento finito con el software comercial Comsol Multiphysics ® 5.1 a distintas velocidades de entrada ( $0.5 - 0.8 \text{ L min}^{-1}$ ). Se consideró un mallado compuesto por 183430 elementos verificado con criterio de convergencia ( $10^{-5}$ ). Para la simulación se contó con un equipo de cómputo Workstation con dos procesadores Intel® Xeon™ de 2.30 GHz de 64 bits y 96 Gb de memoria RAM.

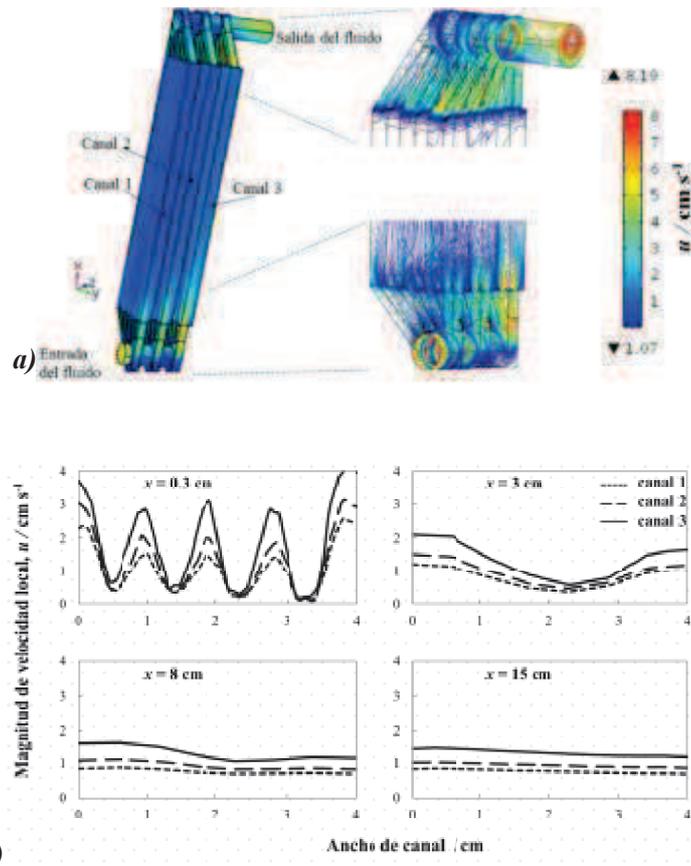
### *Distribución de tiempos de residencia.*

La ecuación 9 fue resuelta usando el software antes mencionado y los estudios de DTR fueron llevados a las mismas velocidades de entrada. Se empleó la técnica de estímulo-respuesta para determinar el patrón de mezcla usando 3 ml de  $\text{CuSO}_4$  0.5 M como trazador. Los iones de Cu fueron detectados a la salida empleando un arreglo de celda de dos electrodos, usando alambres de Cu. Estos iones fueron cuantificados mediante cronoamperometrías a cada 0.5 s.

## Resultados

### *Hidrodinámica*

La Figura 1 muestra el campo de velocidad de la solución a  $0.55 \text{ cm s}^{-1}$  así como los perfiles de velocidad a diferentes posiciones. Dentro del REE existen zonas de alta y baja velocidad ocasionando flujo preferencial. El fluido alcanza mayores velocidades al salir de los distribuidores “externos”, independientemente del canal. La velocidad se incrementa en el canal más alejado respecto a la entrada.



**Figura 1.** A flujo de entrada de  $0.55 \text{ cm s}^{-1}$ , **a)** Gráfica de volumen de la hidrodinámica del REE en modo continuo. **b)** Perfiles de velocidad evaluados a diferentes posiciones respecto a la coordenada- $x$ .

Dentro de la zona activa, es decir, en la zona delimitada por los electrodos, el perfil construido a una distancia  $x = 0.3 \text{ cm}$  (región inicial) muestra la presencia de 5 “jets” con velocidades entre  $0.2 - 4 \text{ cm s}^{-1}$ ; perfiles a  $x = 3, = 8 \text{ cm}$  muestran que las perturbaciones del flujo disminuyen; finalmente a  $x = 15 \text{ cm}$ , se puede considerar que las velocidades son uniformes para cada canal.

#### *Distribución de tiempos de residencia.*

La Figura 2.a) muestra las curvas experimentales de DTR que verifican a las curvas obtenidas por simulación a diferentes velocidades de flujo de entrada ( $0.5-0.8 \text{ L min}^{-1}$  [ $3.47-5.55 \text{ cm s}^{-1}$ ]). Se observa que la mayoría de los elementos del fluido dejan el REE antes del tiempo esperado debido a canalizaciones presentes, por otro lado, algunos elementos presentan un atraso (aproximadamente  $1.5 \leq \theta \leq 3.5$ ) debido a zonas de baja velocidad dentro del REE. Por tanto, las curvas muestran un comportamiento de mezcla en continuo con zonas de alta y baja velocidad. La tubería superior que une a los tres canales del reactor, realiza la función de un mezclador, lo

cual se comprueba con las líneas de corriente y las curvas de contorno presentadas en la Figura 2.b).

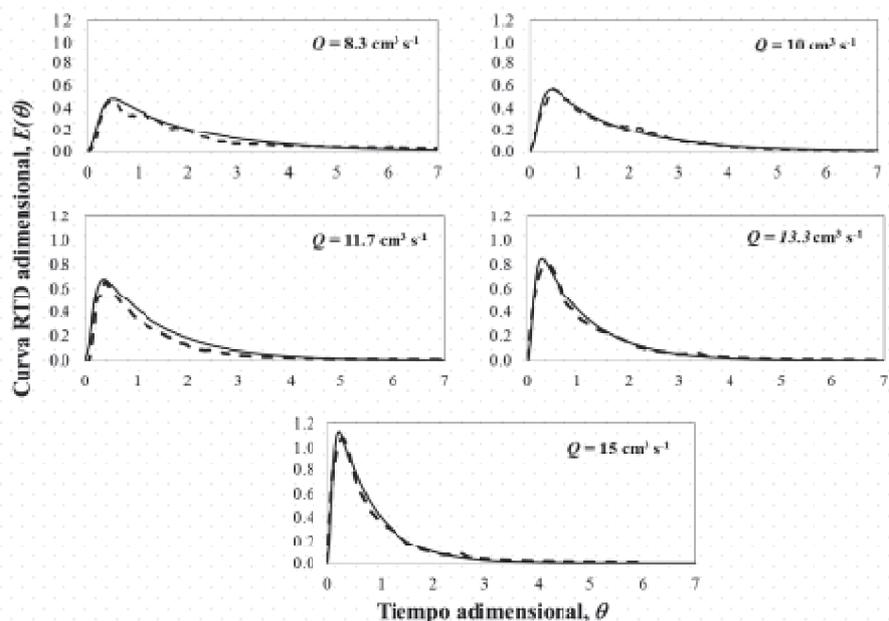


Figura 2. Curvas de DTR simuladas y experimentales a distintas velocidades de flujo de entrada.

## Conclusiones

Este trabajo presenta un estudio teórico-experimental de la hidrodinámica y de DTR en el reactor FM01-LC tipo filtro prensa multistack. El análisis hidrodinámico se realizó a través de las ecuaciones RANS acopladas al modelo  $k-\varepsilon$  con velocidad lineal de entrada de  $0.55 \text{ cm s}^{-1}$ . El análisis mostró zonas de alta y baja velocidad debido a los distribuidores de fluido en cada canal. Los perfiles mostraron un comportamiento de tipo flujo pistón dentro de los canales, y de mezcla continua con zonas de alta y baja velocidad a la salida del reactor. La tubería superior que une a los tres canales funciona como un mezclador, lo cual puede ser benéfico para la formación de flóculos, principales causantes de la defluoración en un sistema de electrocoagulación.

## Bibliografía

- [1] Sandoval M. A., Fuentes R., Nava J. L., Rodríguez I., (2014) "Fluoride removal from drinking water by electrocoagulation in a continuous filter press reactor coupled to a flocculator and clarifier" *Sep. Purif. Technol.*, 134, 163-170.

- [2] Pérez T., Ponce de León C., Walsh F., Nava J.L., (2015) "Simulation of current distribution along a planar electrode under turbulent flow conditions in a laboratory filter-press flow cell"*Electrochim. Acta.*, 154, 352-360.
- [3] Vázquez A. I., Almazán F. J., Cruz M. R., Delgadillo J. A., Lázaro M. I., Ojeda C., Rodríguez I., (2010) "Characterization of a Multiple-Channel Electrochemical Cell by Computational Fluid Dynamics (CFD) and Residence Time distribution (RTD)"*ECS Transactions.*, 29, (1), 215-223.
- [4] Rosales M., Pérez T., Nava J.L., (2016) "Computational fluid dynamic simulations of turbulent flow in a rotating cylinder electrode reactor in continuous mode of operation"*Electrochim. Acta.*, 194, 338-345.
- [5] Cruz M.R., Rivero E.P., Almazán F.J., Torres A., I. González, (2014) "Design of a new FM01-LC reactor in parallel plate configuration using numerical simulation and experimental validation with residence time distribution (RTD)"*Chem. Eng. Process.* 85, 145-154.

# ESTUDIO DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA Y ELECTROQUÍMICA-FOTOASISTIDA DEL COLORANTE NARANJA ÁCIDO 7 EMPLEANDO MATERIALES COMPUESTOS DE TiO<sub>2</sub> – ESTRUCTURA GRAFÍTICA

Lorena Nayeli Méndez Alvarado<sup>a</sup>, Juan Manríquez Rocha<sup>b</sup>, Ignacio René Galindo Esquivel<sup>a</sup>, Rosalba Fuentes Ramírez<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n, CP 36050, Guanajuato, Gto., México.

<sup>b</sup> Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) S.C., Parque Tecnológico Sanfandila, CP 76070 Pedro Escobedo, Querétaro, México.

E-mail: [lorenma@hotmail.com](mailto:lorenma@hotmail.com), [jmanriquez@cideteq.mx](mailto:jmanriquez@cideteq.mx), [igalindo@ugto.mx](mailto:igalindo@ugto.mx), [rosalba@ugto.mx](mailto:rosalba@ugto.mx)

## Resumen

La degradación del colorante azoico naranja ácido 7, fue comparativamente estudiada por procesos de oxidación avanzada: fotocatalisis y electroquímica-fotoasistida, probando diferentes materiales compuestos de dióxido de titanio, reforzado con: óxido de grafito (TiO<sub>2</sub>-OGf), óxido de grafeno (TiO<sub>2</sub>-OG) y grafeno reducido (TiO<sub>2</sub>-OGR); con el objetivo de comparar su actividad catalítica en el proceso de degradación. Estos materiales compuestos se elaboraron mediante un deposito electroforético, a una relación de 1%(p) de estructura grafitica. En los ensayos de degradación fotocatalítica, los materiales compuestos fueron fotoexcitados mediante lámparas UV en los ensayos electroquímicos-fotoasistidos, se armó una celda de dos electrodos: material compuesto y varilla de titanio, que se mantuvo iluminada con lámparas UV. La eficiencia de degradación se evaluó después de las 7 horas de reacción. En fotocatalisis, el TiO<sub>2</sub>-OGf y TiO<sub>2</sub>-OG presentaron una eficiencia de degradación de 69% y 61%, mientras que en el proceso electroquímico-fotoasistido, estos materiales compuestos presentaron una eficiencia de degradación de 94% superior al del TiO<sub>2</sub> con estos resultados de degradación electroquímica-fotoasistida, se observa el efecto sinérgico al introducir las estructuras grafiticas al TiO<sub>2</sub> y además el efecto de la luz UV sobre los productos intermedios de la degradación del colorante.

**Palabras clave:** Degradación, dióxido de Titanio, materiales grafiticos (OGf, OG, OGR), Procesos de oxidación avanzada y electroquímica.

## Introducción

En la actualidad se estima que más de 70,000 toneladas de colorantes son producidas al año, de los cuales, más de 100,000 colorantes usados en sectores textil, cosmética, papelería, etc. [1]. Siendo estas industrias se caracterizan por tener un alto consumo de agua, originando una gran cantidad de efluentes residuales contaminadas con diversos compuestos químicos, entre ellos los colorantes.

La presencia de colorantes en los efluentes residuales, se debe principalmente al proceso de tinción, en donde se generan residuos que contienen entre el 10 al 15% de colorante usado en el proceso [2, 3], siendo altamente visible e indeseable, ya que se ha reportado están relacionados con diversos problemas ambientales y de salud, dando lugar a normas para la descarga de este tipo de efluentes al medio ambiente, así como el desarrollo de nuevas tecnologías más eficaces para el tratamiento de este tipo de efluentes.

En la actualidad se ha reportado el uso de diversos métodos para el tratamiento de efluentes residuales, desde métodos clásicos, como: adsorción, coagulación, biológicos [4, 5, 6]; siendo prometedores la fotocatalisis y los procesos electroquímicos, ya que son capaces de degradar la molécula del colorante, mediante la producción de especies oxidantes altamente poderosas [7], incluso hasta la completa mineralización del carbono orgánico a dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) [8].

De manera general, la fotocatalisis (FC) es un proceso que se basa en la absorción de energía radiante por una superficie fotocatalítica, para la fotogeneración del par hueco-electrón, que son transferidos a través de la interfaz que se genera entre el semiconductor y el medio acuoso [9], para la generación de los radicales altamente oxidantes.

Uno de los materiales más estudiados como fotocatalizador, se el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), debido a que presenta diversas propiedades, como lo son: una alta estabilidad química, no es tóxico, es barato y además presenta la actividad fotocatalítica más eficiente que otros semiconductores [10], sin embargo, presenta desventajas relacionadas con la baja capacidad de adsorción y del proceso de recombinación de cargas (hueco-electrón) [11].

En años recientes, se ha explorado la modificación del  $\text{TiO}_2$  con la finalidad de mejorar su actividad fotocatalítica, dentro de los materiales probados, se encuentran: iones metálicos [12], zeolitas [13] y materiales a base de carbono, como el carbón activado [14], carbón vulcan [15] y nanotubos de carbono [16].

En el presente trabajo, se desarrollaron materiales compuestos de  $\text{TiO}_2$  y materiales grafiticos, como lo son: óxido de grafito (OGf), óxido de grafeno (OG) y grafeno reducido (OGR), a una relación de 1% (p) con respecto al  $\text{TiO}_2$ ; para comparar su actividad respecto al que presenta el  $\text{TiO}_2$  (P25-Degussa), en la degradación fotocatalítica y electroquímica-fotoasistida del colorante azoico Naranja ácido 7.

## **Metodología**

**Síntesis del óxido de grafito (OGf) y óxido de grafeno (OG).** Se siguió el procedimiento del método de Hummers [17] para la preparación del óxido de grafito. 2 gr de grafito cristalino y 46 mL de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 98%) fueron introducidos en un matraz de 3 bocas, y se sometió a un baño de hielo, hasta alcanzar una temperatura cercana de  $0^\circ\text{C}$ , enseguida se adiciono lentamente 6 gr de permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ). El proceso de oxidación se lleva a cabo durante 2 hrs a  $35^\circ\text{C}$  y con agitación magnética. Después de este tiempo, se adiciona 10 mL de

una solución al 30% v/v de peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ). La mezcla resultante se filtra y se lava hasta obtener un pH. El producto se seca a  $65^\circ C$  por 12 hrs hasta obtener óxido de grafito. Una vez que se tiene el óxido de grafito, se pesa 0.1 gr de éste y se dispersa en 10 mL de agua, esta solución se sónica durante 3 hrs, dentro de un baño ultrasónico a una frecuencia de 50-60 Hz, para obtener el óxido de grafeno.

**Síntesis del grafeno reducido (GR).** Se utilizó la técnica reportada por Fernández Merino et al.[18], donde una solución de 0.1 g de óxido de grafeno en 10 mL de  $H_2O$  destilada se introdujo a un sistema de reflujo y se calentó hasta una temperatura de  $95^\circ C$ , se adicionó ácido L-ascórbico reaccionando por 15 min. Finalmente, el grafeno reducido se lava y se seca a  $65^\circ C$  durante 12 hrs.

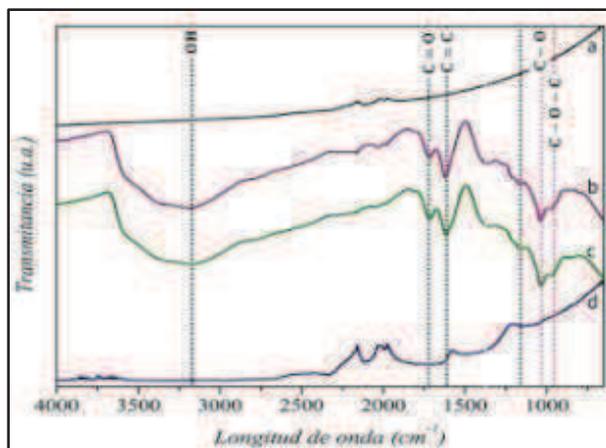
**Preparación de electrodos de  $TiO_2$  y electrodos compuestos de  $TiO_2$ -OGf,  $TiO_2$ -OG y  $TiO_2$ -OGR.** Se mezcló 1.25 g de  $TiO_2$  (P25-Degussa) en una solución al 5% v/v de alcohol isopropílico y agua desionizada. Después, la suspensión se pasó a una celda electroforética, donde se sumergió el vidrio conductor ITO (previamente lavado) y una placa de Pt que funcionó como ánodo, donde se aplicó durante 40s una diferencia de potencial de 4.9 V/cm mediante una fuente de poder; las películas obtenidas se sometieron a un proceso de sinterización a  $450^\circ C$  durante 30 min. Para la elaboración de los electrodos compuestos se añadió 12.5 mg del material grafitico (OGf, OG y OGR), siguiendo el mismo procedimiento.

**Ensayos de degradación Fotocatalítica y Electroquímica-Fotoasistida.** Se estudió la degradación de 7 mL una solución sintética de 50 ppm de Naranja ácido 7 ( $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ ) en un medio acuoso de sulfatos, pH de 3. En los experimentos de degradación fotocatalítica, los electrodos fueron fotoexcitados con dos lámparas de 4W de luz negra (Código: F4T5BLB, Tecno Lite) que emiten a una longitud de onda de 365nm, además se burbujeo  $O_2$  ultrapuro constantemente a la solución. En los ensayos electroquímicos-fotoasistidos se hizo el armado de una celda de dos electrodos: cátodo (electrodos elaborados) y ánodo (varilla de titanio grado 2), aplicando un potencial de celda de -200mV; el sistema se iluminó con las lámparas ocupadas para la fotocatalisis; con la finalidad de hacer comparativos los procesos se estableció un tiempo de reacción de 7 hrs.

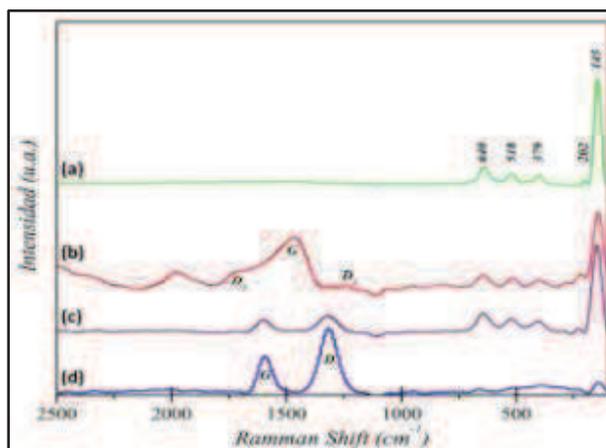
**Caracterización.** Las técnicas que se usaron para la caracterización de los materiales de carbono, fue espectroscópica infrarroja, IR (equipo: Espectrofotómetro FT-IR Spectrum 100). Los espectros Raman se obtuvieron, con la ayuda de un espectrofotómetro Raman MODELO DRX780, Marca Thermoscientific acoplado a un láser de 14mV a una longitud de onda de  $780 \pm 0.2$  nm, en donde la potencia de láser utilizado para el análisis de las películas fue de 2.5 mV.

## Resultados

Por medio de espectroscopia IR, se estudiaron los cambios estructurales de los materiales de carbono. En la figura 1, se observa para el espectro (b) y (c) presentan bandas características de sus estructuras, como lo son: una banda alrededor de  $1612\text{ cm}^{-1}$  la cual corresponde a la vibración de estiramiento del enlace C=C y las bandas correspondientes a las vibraciones de los enlaces O-H y C=O del grupo carboxilo. Al reducir químicamente el OG con el ácido ascórbico; usado como agente reductor, se puede mostrar por medio de IR/ATR, que se eliminan por completo las banda de absorción relacionada a los grupos oxidados obteniendo un espectro del GR parecido al grafito de partida.



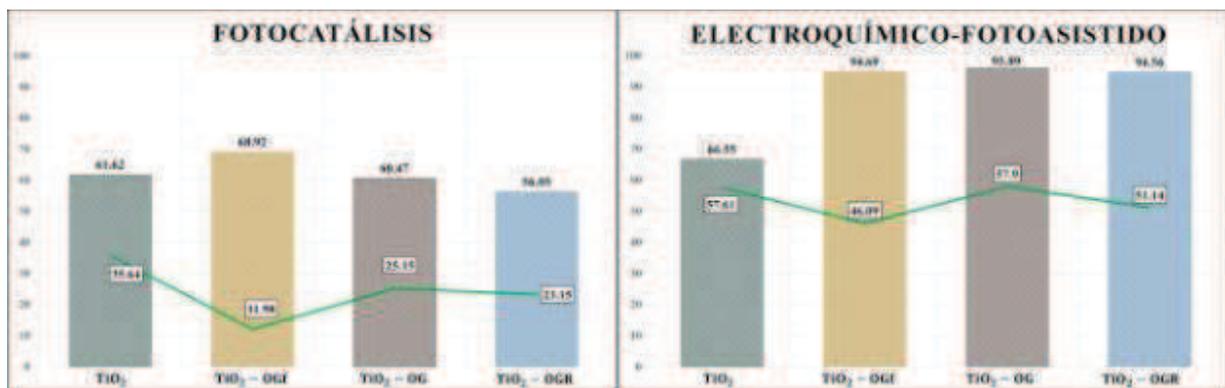
**Figura 1.** Espectros de infrarrojo (a) grafito cristalino, (b) óxido de grafito, (c) óxido de grafeno y (d) grafeno reducido.



**Figura 2.** Espectros Raman de los materiales (a)  $\text{TiO}_2$ ; (b)  $\text{TiO}_2\text{-OGF}$ ; (c)  $\text{TiO}_2\text{-OG}$  y (d)  $\text{TiO}_2\text{-OGR}$ .

En la figura 2 se muestra el espectro Raman de los materiales compuestos, donde se puede observar claramente las señales asociadas a la fase anatasa del óxido de titanio, las cuales muestran un arreglo cristalográfico que se caracteriza por presentar señales Raman a números de onda de 144, 197, 398, 515 y 638  $\text{cm}^{-1}$ . También se exhiben claramente las bandas características de los materiales grafíticos; en el espectro (b), se observa una banda G muy intensa cerca a los 1580  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde al alto grado de orientación grafítica, y las bandas D1 y D2, que se reaccionan con la pérdida de simetría del material. En los espectro (c) y (d) las bandas G y D, muestran un desplazamiento en longitud de onda, lo cual indica una disminución de la cantidad de efectos en la capa grafítica, mostrando una restauración de las capas de grafeno.

En la figura 3 se muestra los resultados del proceso de degradación del colorante naranja ácido 7, en donde se muestra la eficiencia en la remoción de color (grafico de barras) y la degradación de la materia orgánica en solución (grafico lineal), al emplear los diversos materiales compuestos elaborados.



**Figura 3.** Eficiencia de remoción de color (barras) y eficiencia de degradación (gráfico: línea verde)

En los ensayos fotocatalíticos, se resulta que tanto el TiO<sub>2</sub> y el compuesto de TiO<sub>2</sub>-OGf, exhiben buenos resultados en la remoción de colorante en solución; para el TiO<sub>2</sub>-OGf se exhibe una mayor eficiencia al remover cerca del 69% de color, sin embargo, solo es capaz de degradar el 12% de la materia orgánica contenida en solución (mineralización), siendo muy similar con el TiO<sub>2</sub> que presenta una remoción de colorante del 61% y pero exhibe una eficiencia superior de mineralización del 36%.

En los experimentos electroquímicos-fotoasistidos, resultó que los compuestos de TiO<sub>2</sub>-OGf, TiO<sub>2</sub>-OG y TiO<sub>2</sub>-OGR, muestran una mejora en la remoción de colorante en solución, comparados con el TiO<sub>2</sub>, alcanzado cerca del 95% de remoción de colorante, siendo los materiales de TiO<sub>2</sub>-OGf, los que muestran mayores eficiencias de mineralización del 57 y 58%, respectivamente.

## Conclusiones

La obtención de los materiales de carbono sintetizados (OGf, OG y OGR), se llevó a cabo de manera exitosa, obteniendo óxido de grafito y óxido de grafeno, con abundantes grupos oxigenados, y en el grafeno reducido muestra una gran disminución de estos grupos, manteniendo una estructura característica de los materiales grafiticos.

En cuanto a los ensayos de degradación fotocatalítica del Naranja ácido 7(50 ppm), el composito de TiO<sub>2</sub>-OGf presentó una mayor eficiencia de remoción de colorantecercana al 70%, pero con un porcentaje de mineralización muy pobre, comparado con el que muestra el TiO<sub>2</sub>. En la degradación electroquímica-fotoasistida, los materiales compuestos presentaron una eficiencia de remoción del colorante de 95%, siendo mayor al que se tiene con el TiO<sub>2</sub>, además de obtener un mejor resultado para el TiO<sub>2</sub>-OG, tanto para la remoción de color y en el porcentaje de degradación de la materia orgánica en solución.

## Bibliografía

- [1] Khataee A. R., Kasiri M. B., (2010) "Photocatalytic degradation of organic dyes in presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes", *J. Mol. Catal A- Chem*, 328, (1), 8-26.
- [2] Forgacs E., Cserháti T., Oros G., (2004) "Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review" *Environ Int*, 30, (1), 953-971.
- [3] Heinrich Z., (2003) "*Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*", 3ra ed., Zürich, Alemania, Wiley-VCH, 577-586.
- [4] Rauf M. A., Meetani M. A. Hisaindee S., (2011), "An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO<sub>2</sub> doped with selective transition metals" *Desalination*, 276, 13-27.
- [5] Daneshvar N., Ashassi Sorkhabi H., Kasiri M. B., (2004), "Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections" *J. Hazard. Mater. B*, 112, 55-62.
- [6] Pearce C. I., Lloyd J. R., Gutrie J. T., (2003), "The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review" *Dyes. Pigments.*, 58, 179-196.
- [7] Chong M. N., Jin B., Chow C. W. K., Saint, C. (2010), "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review", *Water. Res.*, 44, 2997-3027.
- [8] Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., (1999), "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery" *Catal.Today.*, 53, 51-59.
- [9] De Lasa H., Salaices M., (2005), "Photocatalytic Reaction Engineering", New York, EUA: Springer.
- [10] Low W., Boonamnuayvitaya V., (2013), "Enhancing the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> co-doping of graphene-Fe<sup>3+</sup> ions for formaldehyde removal", *J. environ. Manage.*, 127, 42-149.
- [11] Nguyen-Phan T. D., Hung Pham V., Woo Shin E., Pham H. D., Kim S., Chung J. S, Kim E. J., Hyun Hur S., (2011), "The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites" *Chem. Eng. J.*, 170, 226-232.
- [12] Khalid N. R., Hong Z., Ahmed E., Zhang Y., Chan H., Ahmad M., (2012), "Synergistic effects of Fe and graphene on photocatalytic activity enhancement of TiO<sub>2</sub> under visible light" *Appl. Surf. Sci.*, 258, 5827-5834.
- [13] Guesh K., Mayoral A., Márquez-Álvarez C., Chebude Y., Díaz I., (2016), "Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> supported on zeolites tested in real wastewater from textile industry of Ethiopia", *Micropor. Mesopor.*

*Mat.*, 225, 88-97.

- [14] Liu C., Li Y., Xu P., Li M., Zeng M., (2014), “Controlled synthesis of ordered mesoporous TiO<sub>2</sub>-supported on activated carbon and pore-pore synergistic photocatalytic performance”, *Mater. Chem. Phys.*, 1-8.
- [15] Peralta-Hernández J. M., Manríquez J., Meas Vong Y., Rodríguez F. J., Chapman T. W., Maldonado M. I., Godínez L. A., (2007), “Photocatalytic properties of nano-structured TiO<sub>2</sub>-carbon films obtained by means of electrophoretic deposition” *J. Hazard. Mater.*, 147, 588-593.
- [16] Li Z., Gao B., Zheng Chen G., Mokaya R., Sotiropoulos S., Li Puma G., (2011) “Carbon nanotube/titanium dioxide (CNT/TiO<sub>2</sub>) core-shell nanocomposites with tailored shell thickness, CNT content and photocatalytic/photoelectrocatalytic properties” *Appl. Catal. B- Environ*, 110, 50-57.
- [17] Hummers W., Offeman R., (1958) “Preparation of graphitic oxide” *J. Am. Chem. Soc.*, 80, (6), 1339, 1958.
- [18] Fernandez Merino M. J., Guardia L., Paredes J. I., Villar Rodil S., Solis Fernández P., Martínez Alonso A., Tascón J. M. D., (2010) “Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions”, *J. Phys. Chem.*, 114, (14), 6226-6231.

# DESARROLLO DE UN MODELO MATEMÁTICO PARA PREDECIR EL ENSUCIAMIENTO POR SCALING: SOBRE LA SUPERFICIE DE UN INTERCAMBIADOR DE CALOR.

Lugo Granados Hebert Gerardo <sup>a</sup>, Picón Núñez Martin <sup>b</sup>.

<sup>a, b</sup> Facultad de ingeniería química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n, Guanajuato, C.P. 36050, Guanajuato, México. [lugh871024@gmail.com](mailto:lugh871024@gmail.com).

## Resumen

En este trabajo se desarrolla un modelo teórico para predecir el crecimiento del ensuciamiento por scaling sobre la superficie de un cambiador de calor que usa agua de enfriamiento como fluido de trabajo. El ensuciamiento por scaling se origina debido a la dureza del agua, es decir, la presencia de sales de solubilidad inversa contenidas en ésta después de ser tratada. Estas sales constituidas a base de carbonato de calcio y magnesio, tienen la particularidad de reducir su solubilidad al incrementar la temperatura. La precipitación de estas sales genera el crecimiento de pequeños cristales sobre la superficie de los equipos de intercambio de calor reduciendo la capacidad de transferencia de calor. Con el desarrollo de un nuevo modelo se busca predecir de manera más exacta el ensuciamiento por scaling, ya que los modelos existentes presentan ciertas deficiencias. El modelo se valida utilizando información publicada en la literatura abierta.

**Palabras clave:** *Ensuciamiento, Scaling, Transferencia de Calor, Carbonato de Calcio, Agua de Enfriamiento.*

## 1. Introducción

El Scaling es el tipo más común de ensuciamiento en los sistemas de enfriamiento y se asocia a la dureza del agua. El Scaling se produce cuando las capas de una película mineral se integran la superficie de un intercambiador de calor. Las formas más comunes son a partir de sales a base de calcio y magnesio, las cuales pertenecen a una familia de sales que se refieren como "sales de solubilidad inversa". Estas sales tienen la característica de volverse menos solubles a mayor temperatura y por tanto se sobresaturan hasta que precipitan sobre la superficie de transferencia de calor [1]. Lo que hace al scaling tan difícil de tratar es que no hay nada que se pueda hacer para eliminarlo desde un punto de vista de diseño. Este fenómeno está estrictamente relacionado con la temperatura, la velocidad, la concentración y el pH. En ciertas condiciones no puede ser eliminado por hydroblasting o su lavado típico, la única manera fiable para eliminarlo es mediante ácido [2]. En diversos trabajos se ha demostrado que en la composición del agua de enfriamiento, la presencia de  $CaCO_3$  es mucho mayor que a la de otras sustancias (más 90% del

total [3, 4]). Por lo cual, en este trabajo, se realizarán los estudios correspondientes considerando únicamente la presencia de carbonato de calcio en el agua.

## 2. Metodología

Para el desarrollo de un nuevo modelo teórico para predecir de manera más eficiente el ensuciamiento por scaling en cambiadores de calor, se toma como referencia el mecanismo descrito por Hasson (1968). Dicho mecanismo se basa en el modelo de capa límite, transporte de materia por difusión y por reacción química [5]. El transporte de masa por difusión se puede describir como se muestra en las ecuaciones 1 y 2:

$$m = \beta([Ca^{2+}]_b - [Ca^{2+}]_i) \quad (1)$$

$$\dot{m} = \beta([CO_3^{2-}]_b - [CO_3^{2-}]_i) \quad (2)$$

Donde  $\beta$  es el coeficiente de transferencia de masa. Una vez que los iones se depositan en la superficie comienzan a reaccionar para formar moléculas de  $CaCO_3$  que con el tiempo darán paso a una red cristalina. La transferencia de masa por reacción química está en función del coeficiente de velocidad de reacción, la diferencia entre el producto de iones contenidos en la interface y el producto de su solubilidad, ecuación (3):

$$m = k_r([Ca^{2+}]_i[CO_3^{2-}]_i - K_{sp}) \quad (3)$$

Donde  $K_{sp}$  es el producto de solubilidad del de carbonato de calcio,  $k_r$  es el coeficiente de velocidad de reacción obtenida a partir de la ecuación de Arrhenius (ecuación 4).

$$k_r = k_0 e^{-\frac{E}{RT_i}} \quad (4)$$

$k_0$  es el factor pre-exponencial,  $E$  la energía de activación,  $R$  la constante de los gases y  $T_i$  la temperatura en la interface (sólido-líquido).

A partir del mecanismo descrito por Hasson (1968) se obtuvo un nuevo modelo para predecir la deposición de sales de solubilidad inversa, debido a que la mayoría de los modelos existentes presentan ciertas deficiencias. Por ejemplo, en algunos modelos la resistencia térmica aumenta al incrementar la velocidad del flujo, dicho comportamiento es incongruente, puesto que al incrementar la velocidad de flujo el régimen puede cambiar de laminar a un turbulento, lo cual ayuda a disminuir la deposición de partículas en las paredes del tubo [2]. Este comportamiento puede ser debido a que en la ecuación de transferencia de masa por reacción química no están incluidos ciertos parámetros como la viscosidad, velocidad de flujo, densidad del fluido, diámetro, rugosidad del tubo, etc., los cuales pueden ocasionar la remoción de iones de  $Ca^{2+}$  y  $CO_3^{2-}$  de la pared del tubo antes que se unan para formar la molécula de  $CaCO_3$ , ver Figura 1(C).

Estos factores se pueden incluir a través de un factor adimensional que puede definirse a partir del Teorema de Pi ( $\pi$ ) Buckingham [7,8]. De esta manera se encuentra que el parámetro adimensional ( $\pi$ ), que se puede introducir al nuevo modelo es un factor de fricción ( $f$ ), el cual se muestra en la ecuación (4):

$$\pi = \frac{\tau}{\rho u^2} = f \quad (4)$$

Incorporando el factor de fricción a la ecuación (3), la nueva expresión para el flujo másico por reacción química será:

$$m_d = f k_r ([Ca]_i [CO_3]_i - [Ksp]^2) \quad (5)$$

### 2.1 Modelo teórico

Haciendo uso de las consideraciones descritas en las secciones anteriores, se obtuvo un nuevo modelo para predecir el ensuciamiento por scaling. El modelo generalizado para predecir la deposición de cualquier sal de solubilidad inversa, se muestra en la ecuación (6).

$$m_d = \frac{\beta}{2} \left( \frac{\beta}{f k_r} + (C_1 + C_2) - \sqrt{\frac{(\beta + (C_1 + C_2) f k_r)^2 + 4 f^2 k_r^2 (Ksp - [C_1][C_2])}{f^2 k_r^2}} \right) \quad (6)$$

Donde  $C_1$  y  $C_2$  son las concentraciones de los iones de alguna sustancia contenida en el agua, por ejemplo;  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ , etc. La ecuación para la resistencia térmica por ensuciamiento está dada por [9]:

$$\frac{dR_f}{dt} = \frac{m_d - \dot{m}_r}{\rho_f \lambda_f} \quad (7)$$

Donde  $\rho_f$  y  $\lambda_f$  son la densidad y conductividad térmica de la sal respectivamente,  $\dot{m}_r$  es el flujo másico de ensuciamiento removido de la superficie de transferencia de calor [10, 4].

### 3. Resultados

Para validar el modelo, se verifica que los resultados obtenidos coincidan con datos reportados en la literatura (ver Tabla 1). También se valida el modelo comparándolo con otros modelos publicados que están basados en el mecanismo de capa límite y que a su vez fueron validados con trabajos experimentales. Esto con el fin de demostrar que el nuevo modelo es capaz de reproducir el fenómeno de ensuciamiento por scaling de una manera mejorada más exacta con respecto a otros modelos ya existentes. Para llevar a cabo las simulaciones correspondientes, se tomaron datos reportados en la literatura, los cuales se muestran en la Tabla 2 [3,4,6]. Se consideró un agua previamente tratada, de baja dureza, con la presencia únicamente de  $CaCO_3$  y la cual fluye dentro un tubo liso de cobre. Se utilizó el Software EES

para realizar las simulaciones correspondientes. Para comparar los modelos, se simularon con los mismos datos de entrada.

**Tabla 1.** Factores de resistencia por ensuciamientos normales [9].

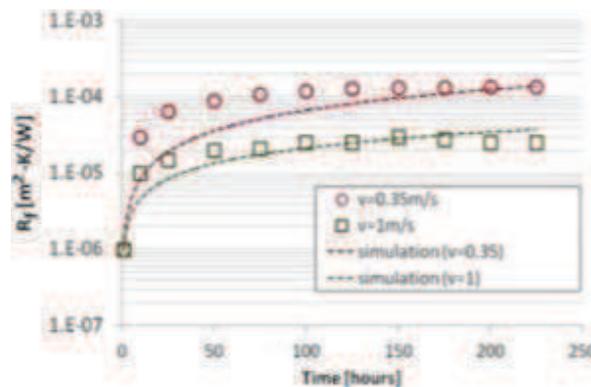
Tipo de fluido	$R_r$ (m <sup>2</sup> -K/W)
Agua de río por debajo de 50°C	0.0021-0.001
Agua de torre de refrigeración (tratada)	0.0002-0.00035
Agua de torre de refrigeración (sin tratar)	0.0005-0.0009

**Tabla 2.** Datos de entrada para la simulación de ensuciamiento por CaCO<sub>3</sub>.

$Ca^{2+}$ [mol/l]	$CO_3^{2-}$ [mol/l]	$p$ [H]	$P$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$\mu$ [kg m/s]	$R$ [J/mol K]	$\rho_f$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$\lambda_f$ [w/m K]	$D_h$ [m]	$k_0$ [m <sup>4</sup> /kg s]	$E$ [kJ/kmol]	$D_{if}$ [m <sup>2</sup> /s]
0.0034	0.0051	8.	1,000	0.001	8.314	2,700	1.5	0.025	2.05E	115E3	7.90
	4	2						4	15		E-10

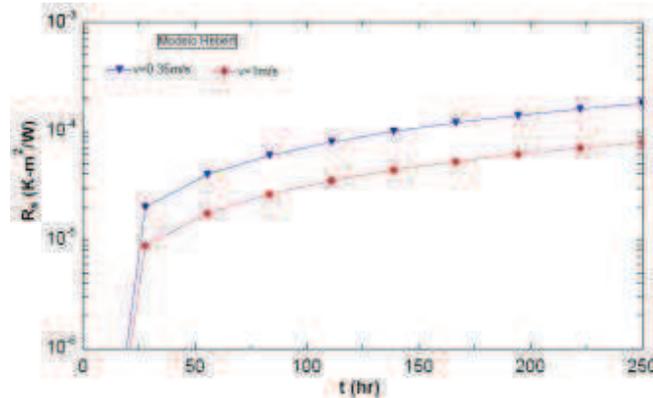
### 3.1 Modelo de Wu y Cremaschi.

Wu y Cremaschi (2013) analizaron el ensuciamiento por Scaling ( $CaCO_3$ ) en una torre de enfriamiento y desarrollaron un modelo matemático para predecir el ensuciamiento por cristalización en intercambiadores de calor. En la Figura 1, se muestran los resultados obtenidos. Se aprecia que los resultados experimentales (círculos y cuadros) se ajustan de buena manera a los obtenidos con la simulación del modelo (líneas punteadas). Se observa que la resistencia térmica aumenta con respecto al tiempo, y disminuye al aumentar la velocidad. Estos resultados presentados por Wu y Cremaschi son muy semejantes a los reportados en la literatura, por lo cual se podría concluir que su modelo describe de buena manera el fenómeno de cristalización.



**Figura 1.** Graficas de la resistencia térmica vs temperatura. Modelo de Wu y Cremaschi.

Para validar el nuevo modelo se utilizaron los mismos datos de entrada usados por Wu y Cremaschi (2013) y se compararon con los datos experimentales. De la Figura 2, se puede observar que los resultados arrojados por el nuevo modelo tienen un comportamiento similar a los resultados experimentales presentados por Wu y Cremaschi (ver Figura 1). Con esto se puede corroborar que los resultados del nuevo modelo son aceptables y además arrojan resultados muy semejantes.



**Figura 2.** Gráficas del factor de ensuciamiento vs tiempo. Modelo propio.

En la Figura 3 se muestran las gráficas de la resistencia térmica contra tiempo para los dos modelos. Se observa para el modelo de Wu y Cremaschi que, a una  $v < 1$  m/s, en un tiempo de 6 meses y a una temperatura constante de 80 °C, el valor de la resistencia térmica está dentro de un rango de magnitud de  $1 \times 10^{-3} \text{ m}^2\text{-K/W}$ , lo cual es 10 veces mayor a lo reportado en la literatura. Para los resultados de la resistencia térmica usando el nuevo modelo, se observa que a una  $v=0.35$  m/s el valor de la resistencia térmica es de  $1 \times 10^{-3} \text{ m}^2\text{-K/W}$  y al aumentar la velocidad este valor decrece en rango de magnitud.

En la Figura 4, se presentan las gráficas de la cantidad de masa depositada con respecto al tiempo para los dos modelos a diferentes velocidades. Se observa para el modelo de Wu y Cremaschi, en un periodo de 6 meses y a una  $v=0.35$  m/s, la masa depositada es de  $35 \text{ kg/m}^2$ , y a una  $v=1$  m/s se depositan más de  $80 \text{ kg/m}^2$ . En el caso del nuevo modelo se muestra que en 6 meses y a una  $v=0.35$  m/s, la masa depositada es poco menor a  $10 \text{ Kg/m}^2$ , y a mayor velocidad esta cantidad disminuye.

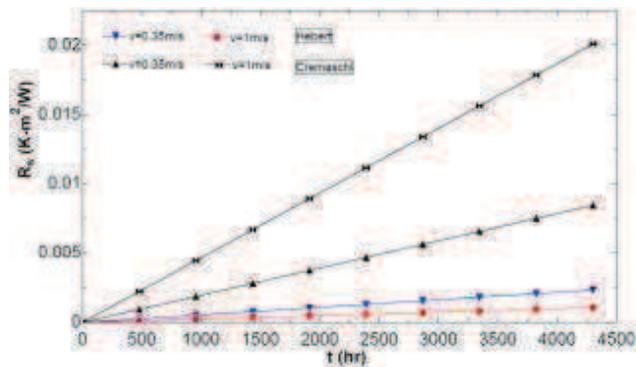


Figura 3. Gráficas de la resistencia térmica vs tiempo. Modelo Wu y Cremaschi.

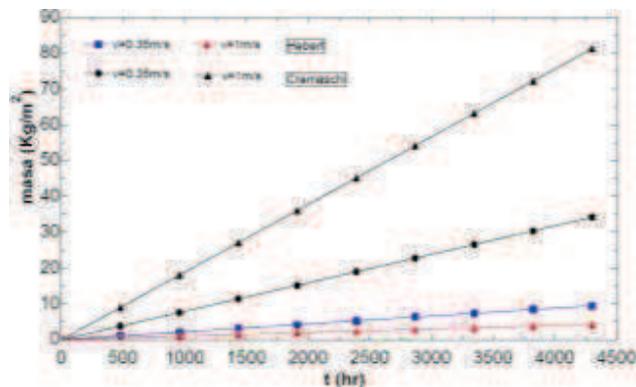


Figura 4. Gráficas de la cantidad de masa depositada vs tiempo. Modelo de Wu y Cremaschi.

#### 4. Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos, se encuentra que el modelo de Wu y Cremaschi arroja resultados elevados comparados con lo reportado en la literatura, mientras que el nuevo modelo arroja resultados más reales. También se observa que al variar la velocidad del flujo los modelos tienen comportamientos diferentes. En el modelo de Wu y Cremaschi, al incrementar la velocidad, la masa depositada y la resistencia térmica aumentan, lo cual no es muy razonable, ya que, al incrementar la velocidad el número de Reynolds también aumentagenerando turbulencia y una disminución en la capa laminar, lo que ayuda a reducir la deposición de incrustaciones en la superficie de transferencia de calor. Al comparar los resultados experimentales con los del nuevo modelo, se observa que tienen el mismo comportamiento y son muy similares. Por lo tanto, se puede concluir que el nuevo modelo es confiable y predice de buena manera el ensuciamiento por scaling.

## Bibliografía

- [1] S. Pugh, G. Hewitt and H. Müller, (2007)“Fouling during the use of fresh water as coolant the development of a user guide”, Proceedings of 7th International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning Challenges and Opportunities. [www.heatexchanger-fouling.com](http://www.heatexchanger-fouling.com)
- [2] T. R. Bott(1994)“Fouling of Heat Exchangers”,Elsevier Science & Technology Books, (15),97-133.
- [3] Andritsos N., Kontopoulou M. and KarabelasA.J. (1996).“Calcium Carbonate Deposit Formation under Isothermal Conditions. The Canadian Journal of Chemical Engineering,(74), 912-915.
- [4] Wu X., Cremaschi L. (2013),“Effect of fouling on the thermal performance of condensers and on the water consumption in cooling tower systems”. Proceedings of international conference on heat exchanger fouling and cleaning. Budapest Hungary. 134-140.
- [5] Hasson D., Avriel M., Resnick W., Razeman I. &Shlomo W. (1968), “Mechanism of calcium carbonate deposition on heat transfer surfaces”. Ind. Eng. Chem. Fundamentals. 7, (1), 59-65.
- [6] T.M. Pääkkönen, (2015), “Modeling CaCO<sub>3</sub> Crystallization Fouling on a Heat Exchanger Surface- Definition of Fouling Layer Properties and Model Parameters”,International Journal of Heat and Mass Transfer, (83), 84–98.
- [7] Buckingham, E. (1914),“Illustrations of the use of dimensional equations. Physical Review”, 4 (2), 345-376.
- [8] Boyling, J.B. (1979),“A short Proof of the Pi theorem of Dimensional Analysis. Journal of applied Mathematics and Physics”, (4), 531-533.
- [9] Kern, D. Q., & Seaton, R. (1959), “Theoretical analysis of thermal surface fouling. British Chemical Engineering”, 4 (5), 258-262.
- [10] Quan, Z. H., Chen, Y. C., & Ma, C. F.(2008),“Heat mass transfer model of fouling process of calcium carbonate on heat transfer surface. Science in China Series Technological Sciences”, 51 (7), 882-889.
- [11] Mullin, J.W, (1972),“Crystallization”, 2nd Ed. Butterworths-Heinemann, Lincrease House, Jordan Hill, Oxford, London, cap. 5-6.
- [12] Welty R., Wicks E., Wilson E.(1994),“Fundamento de transferencia de momento, calor y masa”. (5 Edición). Ed. Limusa,Grupo Noriega editors, Mexico,208-243.

# CONTROL ÓPTIMO DEL PROCESO DE FERMENTACIÓN DE CERVEZA

*Elena Elsa Bricio Barrios<sup>a</sup>, \*Héctor Hernández Escoto<sup>a</sup> y Santiago Arceo Díaz<sup>b</sup>*

<sup>a</sup>Universidad de Guanajuato, Departamento de Ingeniería Química, Noria Alta s/n, Guanajuato, Gto., C.P. 36050, México. \*hhee@ugto.mx

<sup>b</sup>Instituto Tecnológico de Colima, Av. Tecnológico 1, Villa de Álvarez, Col., C.P. 28976, México.

## Resumen

Este trabajo propone un sistema de control que tiene como propósito obtener cierta concentración de etanol en el menor tiempo posible, conllevando una optimización en línea. Se siguió una metodología de diseño de control geométrico que permite una construcción sistemática de la ley de control en base a un modelo del proceso de fermentación. La sintonización de los parámetros de ajuste, que también se desarrolla sistemáticamente, basándose en una trayectoria de referencia que puede considerarse como una trayectoria óptima del proceso en estudio. Vía simulación se ilustra el desempeño del sistema de control.

**Palabras clave:** *Fermentación de cerveza, Control de fermentación, Método de asignación de polos estables, Control geométrico.*

## Introducción

La cerveza es una de las bebidas alcohólicas más populares en el mundo con un consumo de 5600 litros cada segundo [1]. La elaboración de esta bebida inicia con la mezcla de los granos del cereal con agua que se calienta hasta obtener un líquido dulce conocido como mosto. El mosto se hierve y se adiciona el lúpulo para aromatizar y dar el sabor amargo a la cerveza. Posteriormente se enfría la mezcla y se añade la levadura para dar inicio a la etapa de fermentación donde los azúcares reductores contenidos en el cereal se convertirán en alcohol y dióxido de carbono. Finalmente, la cerveza se envasa y se distribuye para su venta [2].

La etapa más importante de este proceso es la fermentación, y según cómo se realice serán las propiedades organolépticas de la cerveza. Existen diversos modelos matemáticos que permiten simular la dinámica de fermentación [3], a través de ecuaciones gobernantes correspondientes a los azúcares reductores, sabores deseados e indeseados, cuerpo y aroma, entre otros [4].

A pesar de que la demanda de cerveza se encuentra en crecimiento el costo de elaboración continúa siendo alto, respecto a la ganancia unitaria de este producto [1]. Por este motivo, ha

crecido el interés de reducir el tiempo de fermentación de la cerveza en interior del reactor en operación discontinua.

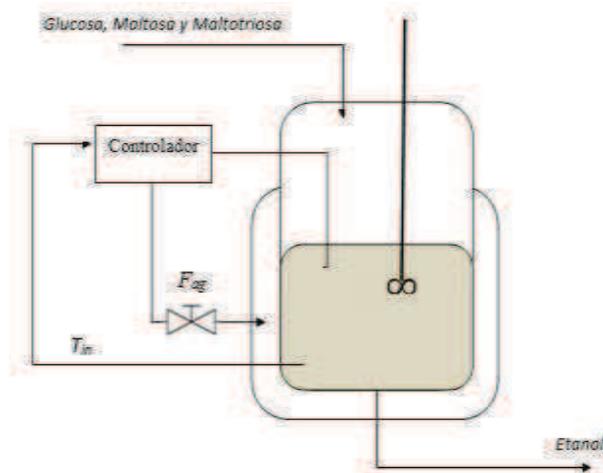
En la literatura abierta se encuentran algunos ejemplos donde han propuesto algunas estrategias para reducir el tiempo de residencia como el empleo de modelos de caja negra como la optimización de colonia de hormigas [5], algoritmos genéticos [6] y evolución diferencial [7], entre otros. Cabe mencionar que, se ha reportado la implementación de controladores lineales pero su empleo es limitado debido a que estos esquemas generan perfiles de temperatura inestables [6].

Los esquemas de tipo geométrico se caracterizan por controlar sistemas en cuyo modelo contiene parámetros que son inciertos y además sean variantes en el tiempo o dependientes de otra variable[8]. Sin embargo, este controlador no será eficiente si no cuenta con una estrategia de sintonización adecuada de la ganancia Proporcional e Integral[9].

Este proyecto, a través de la simulación de un modelo matemático, propone la construcción de un controlador geométrico y la sintonización de la ganancia Proporcional e Integral por un método de sintonización de asignación de polos propuesto por los autores.

## Metodología

Se tomó como banco de trabajo el sistema reportado por [10], que a través de un modelo matemático se representan el proceso de fermentación de cerveza en el interior de reactor de tanque agitado enchaquetado en operación discontinua (Figura 1).



**Figura 1.** Esquema de un reactor de tanque agitado en operación discontinua.

Este trabajo se enfocó en las ecuaciones diferenciales ordinarias de los sabores deseados, volumen de dióxido de carbono en gas, grado alcohólico de etanol y temperatura de la mezcla reaccionante. La construcción del controlador geométrico se realizó por medio un análisis de sensibilidad y la sintonización de los parámetros de ajuste a través del método de asignación de polos estables.

## Resultados

### Construcción del controlador Geométrico

Se realizó el análisis de sensibilidad aplicando una perturbación del  $\pm 10\%$ , en la velocidad de reacción de los azúcares reductores. Las dinámicas transitivas mostraron que la velocidad de reacción de la maltosa ( $V_M$ ) fue el parámetro de mayor impacto y a partir de éste (contenido en la EDO de etilacetato) se procedió a desarrollar el controlador geométrico.

$$T = \frac{R}{-EV_{M0}} * \left[ \ln \frac{V_{M0}}{V_M} \right] (k_M + M) \left[ \frac{V_M - K_c(V_M - \bar{V}_M) + K_I \int_0^t (V_M - \bar{V}_M) dt}{X * Y} + \frac{V_G G}{k_G + G} + \frac{V_N N}{k_N + N} \right. \\ \left. * \frac{k_{GN}}{k_{GN} + G} * \frac{k_{MN}}{k_{MN} + N} * \left[ \frac{-1}{\frac{k_{GM}}{k_{GM} + M} * M} \right] \right] \quad (1)$$

La magnitud y la definición de cada variable se encuentra disponible en el trabajo de [10].

### Sintonización de los parámetros de ajuste

Se empleó un controlador PI lineal en función de la velocidad de reacción de la maltosa

$$\ddot{V}_M - K_c(\dot{V}_M - \dot{\bar{V}}_M) - K_I(V_M - \bar{V}_M) = 0 \quad (2)$$

Además, se consideró una dinámica de segundo orden

$$\ddot{Y}_R \omega^2 + 2\zeta_R \omega \dot{Y}_R + Y_R = 0 \quad (3)$$

Reescribiendo la ec. (3)

$$\ddot{Y}_R + \frac{2\zeta_R \dot{Y}_R}{\omega} + \frac{Y_R}{\omega^2} = 0 \quad (4)$$

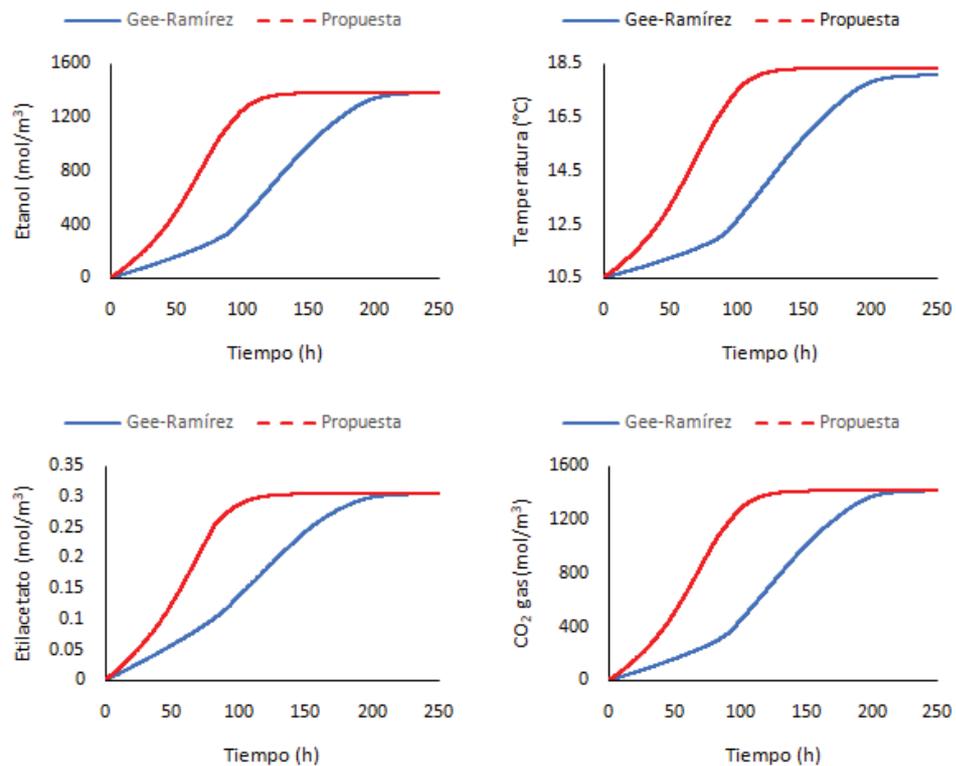
Igualandola ec. (2) y (4) se obtiene la expresión de la ganancia Proporcional e Integral ( $K_c, K_I$ )

$$K_c = \frac{-2\zeta_R}{\omega}, \quad K_I = \frac{1}{\omega^2} \quad (5)$$

Tomando las relaciones de [11] las ganancias son

$$K_c = \frac{-2n}{\tau_p}, \quad K_I = \frac{-n^2}{\tau_p^2 \zeta^2} \quad (6)$$

El controlador geométrico con los parámetros de ajuste ( $\tau_p, K_p, \theta, N, \zeta$ ) fueron (0.9093, 45.0, 0.001, 1.0, 0.8412). Estos valores fueron introducidos al modelo matemático que describe al proceso de fermentación y se procedió a la simulación del sistema. La dinámica transitoria de la concentración de etanol, perfil de temperatura, concentración de etilacetato y volumen de dióxido de carbono en gas se muestran en la Figura 2.



**Figura 2.** Desempeño del sistema de Gee y Ramírez respecto al proceso controlado del perfil de la concentración de etanol, temperatura y concentración molar de dióxido de carbono.

La Figura 2 muestra que la concentración de etanol se reduce considerablemente el tiempo de residencia al alcanzar la máxima conversión de azúcares reductores a etanol. En el análisis del perfil de temperatura muestra que en el proceso experimental y el optimizado la temperatura asciende alrededor de 8°C y la rampa de calentamiento para el proceso optimizado concluye a las

144 horas, mientras que el proceso sin control concluye después de las 219 horas. La dinámica transitoria del etilacetato y dióxido de carbono, muestra que a las 220 horas alcanza su máxima conversión además que se encuentran por debajo de la concentración donde las propiedades organolépticas sean diferentes a las obtenidas experimentalmente.

## Conclusiones

Este trabajo implementó un controlador geométrico donde los resultados mostraron que al emplear al método propuesto se redujo considerablemente el tiempo de fermentación de la cerveza manteniendo las propiedades organolépticas deseadas; por otro lado, la dinámica transitoria de temperatura es de fácil reproducción.

## Bibliografía

- [1] Acermex. (2015) Asociación Cervecera de la República Mexicana.
- [2] Sánchez, I. (2008) "*Evaluación nutrimental del sedimento de cerveza elaborada con cebada maltera*". Tesis de grado de Licenciatura de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México.
- [3] Hepworth. N., Brown A.K., Hammond J.R.M., Boyd J.W.R. y Varley J. (2003) "*The Use of Laboratory-Scale Fermentations as a Tool for Modelling Beer Fermentations*". *Trans IChemE*, (81), 50-55.
- [4] Garduño, A., Martínez, S., López, I. y Ruíz, A. (2013) "*Simulación del proceso de fermentación de cerveza artesanal*". *Ingeniería Investigación y Tecnología*, (15), 221-230.
- [5] Xiao J., Zhou Z. y Zhang G. (2004) "*Ant Colony System Algorithm for the Optimization of Beer Fermentation Control*". *Journal of Zhejiang University SCIENCE*, (5), 1597-16089.
- [6] Ramírez, F. y Macjeowski, J. (2007) "*Optimal beer fermentation*". *Journal Inst. Brew.* (113), 325-332.
- [7] Oonsivilai R. y Oonsivilai A. (2010) "*Temperature Profile in Fermenting Process Using Differential Evolution, in Recent Advances*", *Energy & Environment* (5th, 2010, University of Cambridge, UK). *Proceedings of the 5th IASME/WSEAS International Conference on Energy & Environment, United States, WSEAS*, 455.
- [8] Khalili, H. (2002). *Nonlinear System*. 3rd Edición.
- [9] Angulo, F. (2013) "*Nonlinear control, CSTR Reactor, LQR, Lyapunov*". *Control Engineering Practice*, (20), 1129-1138.
- [10] Gee, D. y Fernández, F. (1994). "*A flavor model for beer fermentation*". *Journal Inst. Brew.* (100), 321-333.
- [11] Zavala, A., Hernández, H., Hernández, S. y Segovia, J. (2012) "*Conventional proportional-integral (PI) control of dividing wall distillation columns: Systematic tuning*". *Industrial and Engineering Chemistry Research*, (55), 10869-10875.

# ANÁLISIS DE CONTROL EN UNA COLUMNA DE DESTILACIÓN PARA PURIFICAR ETANOL

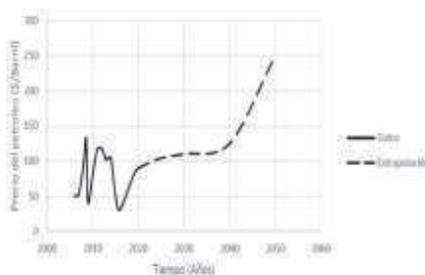
*Christian Felipe Rodríguez Robles, Salvador Hernández Castro, Fabricio Omar Barroso Muñoz, Héctor Hernández Escoto*

División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N Col. Noria Alta, Guanajuato, C.P. 36050, México. [cf.rodriguezrobles@ugto.mx](mailto:cf.rodriguezrobles@ugto.mx)

## Introducción

Existe una preocupación mundial por el aumento de la temperatura en el mundo originado por el uso de combustibles provenientes del petróleo que ocasionan las emisiones de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) hacia la atmosfera. Se deben disminuir los gases contaminantes como el CO<sub>2</sub> para combatir el calentamiento global [1] y evitar que continúe el incremento de la temperatura en el planeta ocasionado por los combustibles fósiles [2]. Además de ser contaminante, el petróleo tiene inestabilidad económica en sus precios.

A principios del año 2016, los precios del barril de petróleo tocaron fondos con valores aproximados de \$30 dólares, pero se predice un aumento de \$200 dólares por barril para el 2050 (Figura 1). Es primordial resolver los problemas energéticos, buscando y desarrollando energías alternas. La transición de energías fósiles a renovables es muy importante, esta puede ser paulatina, suplir el 20 % de la energía total en el 2020 por medio de energías renovables, 50 % para el 2050 y un 100 % en el 2100 [3]. Por lo cual, se han buscado otras fuentes de energía que sean renovables como los biocombustibles.



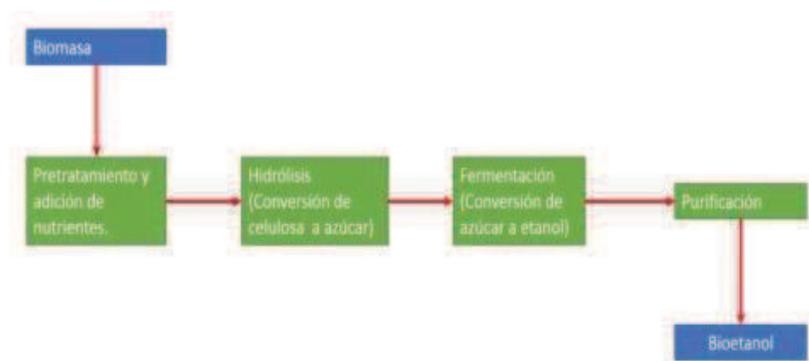
**Figura 1:** Tendencia del precio del barril del petróleo en el mundo las siguientes décadas

Uno de los biocombustibles con mayor relevancia en los últimos años es el bioetanol. Tiene grandes beneficios en los motores, un mayor número de octanaje y calor de vaporización mayor en comparación de la gasolina [4]. El bioetanol puede servir como biocombustible o como base para producir sustancias químicas orgánicas esenciales; etileno, pentenos, ácido acético, butanol, hexadieno,

entre otros [5]. Por varias décadas el bioetanol se ha obtenido por medio del proceso de fermentación por ser económicamente redituable, en donde las materias primas representan el principal costo de producción [6].

Para el año 2010, en México se llegaron a procesar alrededor de 48.3 millones de toneladas métricas (TM) de caña, para una producción de 5.5 millones de TM de azúcar y 1.9 millones de TM de melazas. La melaza se usa principalmente para la producción de alcoholes de diferentes calidades. En años recientes, se instalaron en los ingenios azucareros de La Gloria y San Nicolás, deshidratadoras para la obtención de alcohol anhidro, mejor conocido como etanol, para uso como carburante asociado a las gasolinas convencionales. Aunque las instalaciones fueron cerradas por no contar con la tecnología necesaria (como recuperar levadura y maximizar el uso de la materia prima) para ser rentables. La capacidad instalada actualmente en las destilerías, es de unos 346,000 litros/día; con rendimientos en el rango comprendido entre 230 y 250 l/TM de melaza procesada, la TM de caña de azúcar da rendimientos de alrededor de 80 litros de etanol y hasta 98 litros si se utiliza la hidrólisis como pretratamiento; en tanto que las dos destilerías del ingenio de La Gloria y San Nicolás pueden producir etanol anhidro con una capacidad instalada de 115,000 l/día [7].

En la Figura 2 se observa un esquema general del proceso de la producción de etanol. La materia prima es tratada y acondicionada para pasar al pretratamiento (hidrólisis) y tener mayores conversiones de celulosa en azúcar, seguido de una fermentación para convertir la biomasa en etanol y finalmente se purifica el etanol [8]. El producto que sale de la fermentación es una mezcla etanol-agua, con concentraciones máximas de 9 % wt de etanol [5].

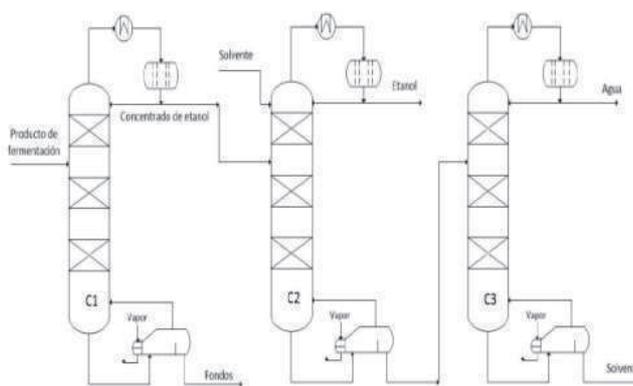


*Figura 2: Proceso general de la producción de etanol*

En la elaboración del etanol el costo más alto del proceso es la materia prima, en el estado de Veracruz la TM de caña cuesta alrededor de \$687.21 pesos [9], por lo tanto, es necesario establecer un proceso que recupere la mayor cantidad de etanol que se produce a partir de la fermentación. La estrategia de purificación depende del proceso y la capacidad de producción de la planta. En procesos de pequeña escala, la purificación por medio de tamiz molecular es la más económica, funciona bien en mezclas con concentraciones menores del 10 wt % en agua. Para

procesos donde se fermenta 5000 L/h de etanol, el mejor método de purificación es la destilación [10]. Para cumplir la demanda de energía, el bioetanol debe ser producido en gran escala.

Debido a que el producto de la fermentación se compone en su mayoría por agua y junto con el etanol forma un azeotropo homogéneo a 78.31°C de composición 95.49 %wt de etanol y 4.51 %wt de agua, se requiere concentrar la mayor cantidad de etanol en una columna de destilación (concentradora), seguido de la purificación de etanol de alta pureza como se observa en la Figura 3, por medio de destilación extractiva.



*Figura 3: Purificación del etanol por medio de la destilación extractiva convencional.*

Para mantener las recuperaciones de etanol en niveles factibles y que el proceso sea rentable, se requiere un control en la columna concentradora que mantenga la mayor recuperación posible. Esto se puede lograr controlando la composición del etanol en el destilado y del agua en los fondos a través de un control de temperatura.

### **Métodología**

El caso de estudio será un producto que sale de la fermentación con un flujo volumétrico de 5000 l/hr con una composición de 0.97 wt de agua y 0.03 wt de etanol. Se requiere recuperar la mayor cantidad de etanol posible manteniendo las composiciones del etanol en el destilado y del agua en los fondos.

Se procede a diseñar la columna de destilación en estado estacionario por medio de los métodos cortos y rigurosos, con el fin de tener las condiciones de operación como relación de reflujo, energía requerida, número de etapas, entre otras. Para realizar el control de temperatura en la columna de destilación, primero se debe determinar el número de plato en el que se va localizar el sensor, es decir, el plato que tenga mayor sensibilidad a la temperatura. Esto debe realizarse para cada plato respecto a las posibles variables manipulables, la carga térmica y el flujo de reflujo. Se perturba

al 1 % el flujo del reflujo y la carga térmica del re hervidor y se obtienen las ganancias de la temperatura con (1) para determinar la sensibilidad de los platos

$$K_{n \times m} = \begin{pmatrix} \frac{\partial T_1}{\partial M_1} & \dots & \frac{\partial T_1}{\partial M_j} & \dots & \frac{\partial T_1}{\partial M_m} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial T_i}{\partial M_1} & \dots & \frac{\partial T_i}{\partial M_j} & \dots & \frac{\partial T_i}{\partial M_m} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial T_n}{\partial M_1} & \dots & \frac{\partial T_n}{\partial M_j} & \dots & \frac{\partial T_n}{\partial M_m} \end{pmatrix} \quad (1)$$

$T_i$  =temperatura en el plato i

$M_j$  = variable manipulable j

$K_n$  = matriz de ganancia de temperaturas

en estado estacionario para una columna de n etapas con m variables manipulables

Seleccionar la localización de la etapa a controlar para una estrategia de control multi variable requiere balancear el problema de la interacción del sensor con el problema de la sensibilidad del lazo. La matriz de ganancia puede dar una idea de ambos problemas, sin embargo, se requiere un análisis más detallado. La descomposición de valores singulares (SVD) proporciona una base para un análisis más detallado [11].

$$K = U \Sigma V^T \quad (2)$$

$$K = \delta T_i / \delta M_1 : \delta T_i / \delta M_2 : \dots : T_i / \delta M_m$$

Matriz de ganancia

$$U = U_1 : U_2 : \dots : U_m$$

Los vectores singulares de izquierda son los componentes más importantes de la matriz

$$V = V_1 : V_2 : \dots : V_m$$

Los vectores singulares de la derecha no son empleados directamente para en el análisis del problema de la localización del sensor

$$\Sigma = \text{diag} (\sigma_1, \sigma_2, \dots \sigma_m)$$

El valor singular escalar proporciona una indicación de las ganancias de varias variables en un proceso desacoplado

El valor máximo absoluto de los vectores  $U$  indica la localización del componente principal, por lo tanto, la etapa o plato a controlar su temperatura.

Una versión modificada (3) del análisis del componente principal consiste en sólo una función definida por la diferencia entre los valores absolutos de los elementos de los vectores  $U$ .

$$Z_i = |U_{1i}| - |U_{2i}| \quad (3)$$

El máximo de esta función sugiere una localización para el sensor principal y el mínimo de la función sugiere la localización del sensor secundario. Se utiliza la matriz de ganancias relativas (RGA) para determinar que etapa va controlar cada entrada de control (Flujo de reflujo y carga térmica).

Cuando se han identificado las etapas en donde se debe controlar las temperaturas y determinado el apareamiento de lazos, se realiza el control regulatorio a lazo cerrado en estado dinámico realizando las siguientes perturbaciones a la alimentación:

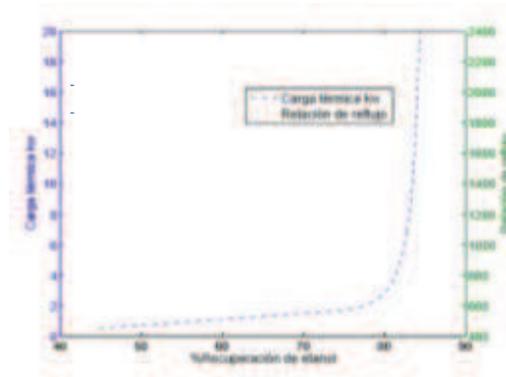
- Perturbación de +10 % en la Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )
- Perturbación de -10 % en la Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )
- Perturbación de -10 % del flujo de alimentación (l/hr)
- Perturbación de +10 % del flujo de alimentación (l/hr)
- Perturbación de 1wt % composición de entrada de Etanol
- Perturbación de 2wt % composición de entrada de Etanol
- Perturbación de 5wt % composición de entrada de Etanol

Las perturbaciones son los posibles casos más significativos, como lo es la disminución o aumento de la producción del etanol a partir del fermentado, disminución o aumento del flujo volumétrico y de la temperatura. Se espera que el control aplicado mantenga los niveles de recuperación adecuados en el proceso.

## Resultados

La simulación de los esquemas se realizó en el simulador de procesos Aspen Plus y se utilizó el modelo termodinámico NRTL debido a su capacidad para predecir la formación del azeótropo de la mezcla binaria etanol-agua. A causa de la formación del azeótropo, el consumo de energía de la columna puede ser muy grande. Se necesita determinar los mejores parámetros de operación para encontrar un punto de

equilibrio entre el consumo de energía y la recuperación de etanol. En la Figura 4 se puede observar que la mayor recuperación a las condiciones de alimentación es cercana al 84 %.



**Figura 4:** Relación de reflujo y carga térmica necesaria para % de recuperación de etanol en la columnal

Los parámetros [12] y resultados de la columna se encuentran en la Tabla 1. La columna consta de 20 platos y consume 580 kw con una relación de reflujo molar de 2.41.

**Tabla 1:** Resultado de la columna concentradora

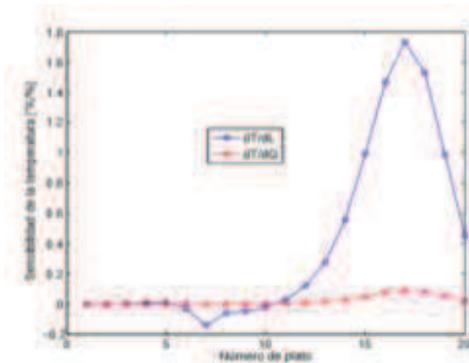
Parámetros de diseño	Valor
Número de platos	20
Plato de alimentación	8
Relación de reflujo	2.41
Flujo de reflujo	318.896 kg/hr
Diámetro de plato	0.4451 m
Flujo volumétrico de alimentación	5000 L/hr
Composición de etanol en la alimentación	0.03wt
Composición de agua en la alimentación	0.03wt
Recuperación de etanol	83.86 %
Composición de etanol en el destilado	0.8955wt
Composición de agua en los fondos	0.099501wt
Carga térmica de re hervidor	580 kw
Presión de operación	1 atm

Se perturbó al 1 % la carga térmica (QR) y el flujo del reflujo (L) para obtener la matriz de ganancia de temperatura que se encuentra en la Tabla 2. La enumeración de los platos es de arriba hacia abajo.

**Tabla 2:** Matriz de ganancia de temperaturas para la columna etanol-agua

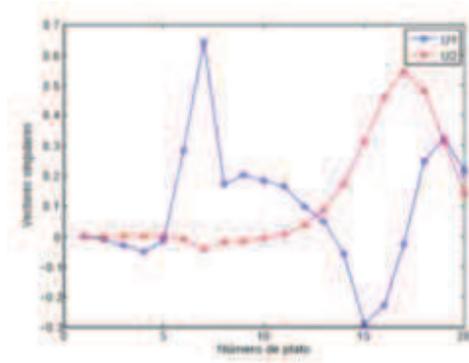
	$\frac{\delta T_i}{\delta L} \Big _Q$	$\frac{\delta T_i}{\delta Q} \Big _L$	Etapa
$K_{Temperatura} =$	-0,01614065	-0,00029684	1 Arriba
	-0,02219771	-0,00044797	2
	-0,02568096	-0,00056521	3
	-0,03066688	-0,00078407	4
	-0,04621788	-0,00123081	5
	-0,10200578	-0,00244369	6
	-0,15428427	-0,00450584	7
	-0,07233989	-0,00246552	8
	-0,06357469	-0,00170702	9
	-0,03787709	-0,00040312	10
	0,00516663	0,001747	11
	0,09339513	0,00598226	12
	0,24720031	0,01374512	13
	0,52349588	0,0269591	14
	0,9623416	0,04742536	15
	1,43183876	0,07169633	16
	1,69842521	0,08668588	17
	1,50111267	0,07884169	18
	0,96947335	0,05228379	19
	0,44505971	0,02457948	20 Abajo

En la Figura 5 se observa que la etapa más sensible es la etapa 17 y 7 por parte de L, mientras que las temperaturas no tienen gran sensibilidad hacia las perturbaciones realizadas a QR.



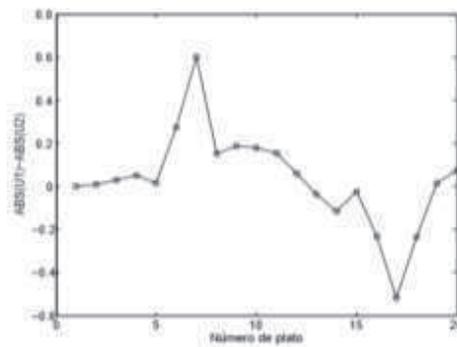
**Figura 5:** Gráfica de ganancia de temperaturas para la columna etanol-agua

Para un análisis más detallado se aplicó el SVD de la ecuación (2), los resultados se muestran en la Figura 6, donde el máximo valor absoluto del vector U1 se encuentra en la etapa 7 y del vector U2 en la etapa 17, indicando que los sensores de medición de temperatura deben ir en dichas etapas.



**Figura 6:** Gráfica de vectores  $U$  para la columna concentradora

Aplicando la ecuación modificada (3) se observa con mayor claridad las etapas que presentan mayor sensibilidad, esto se puede observar en la Figura 7.



**Figura 7:** Análisis de componente principal modificado

Después de establecer las etapas con mayor sensibilidad respecto a la temperatura, se determina cuáles serán los lazos por medio del RGA. Se obtiene una matriz de ganancia únicamente de la etapa 7 y 17, el resultado obtenido se aprecia en la Tabla 3.

**Tabla 3:** Matriz de ganancia y RGA de la temperatura del plato 7 y 17

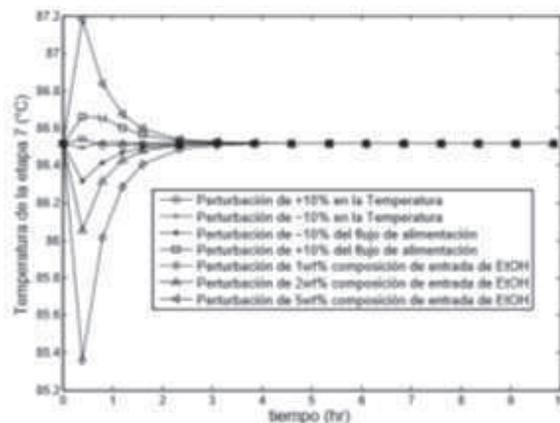
Matriz de ganancia			RGA		
	QR	L		QR	L
Temperatura de etapa 7	-0.1542	-0.0045	Temperatura de etapa 7	0	1
Temperatura de etapa 17	1.6984	0.0866	Temperatura de etapa 17	1	0

La temperatura de la etapa 7 se va controlar con L y QR va controlar la temperatura de la etapa 17. Para la sintonización del lazo cerrado se utilizó un controlador PI y los parámetros de sintonización se obtuvieron a través de la técnica de asignación de polos [13] y están en la Tabla 4. La simulación en estado dinámico se realizó en el software Aspen dinamic.

**Tabla 4:** Parámetros de sintonización del controlador PI

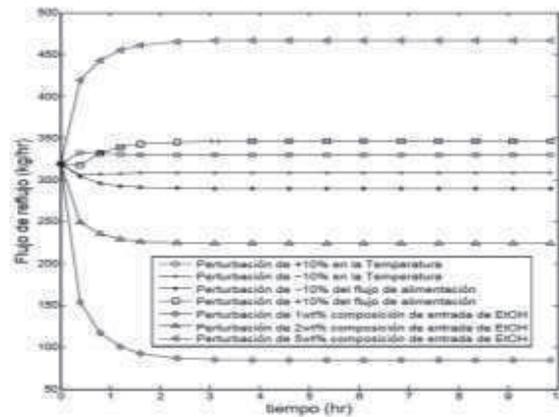
Lazo	k (%)	$\tau$ (hr)	n	$\varepsilon$
Reflujo-Temperatura de etapa 7	-14.8578	0.2317	1	0.8412
Carga térmica-Temperatura de etapa 17	2.7635	0.2582	1	0.8412

Los resultados del control regulatorio para la temperatura de la etapa 7 se encuentran en la Figura 8. Para todas las perturbaciones se necesitaron menos de 3 horas para contrarrestar su efecto en la temperatura. Las perturbaciones que tiene un mayor efecto en la temperatura son el aumento de la composición del etanol en un 5 wt % y cuando se tienen bajos rendimientos en la fermentación produciendo sólo 1 wt % de etanol.



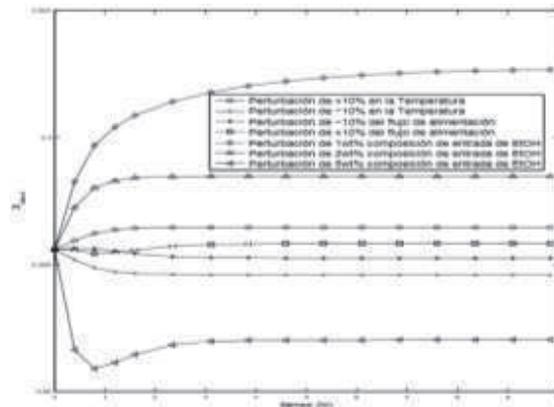
**Figura 8:** Control de temperatura del plato 7

La respuesta de la entrada de control QR se puede observar en la Figura 9. Cuando se aumenta a 5 wt % y disminuye a 1 wt % la composición de etanol en la alimentación se requiere grandes esfuerzos de L, mientras que las demás perturbaciones las controla con menor esfuerzo.



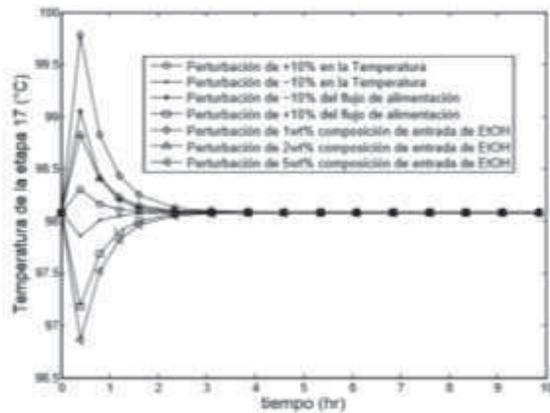
**Figura 9:** Respuesta del flujo de reflujo a las distintas perturbaciones

En la Figura 10 se muestra el comportamiento de la composición del etanol en el destilado. Las mayores desviaciones se obtuvieron cuando se perturbó la alimentación con un 1 wt % de la composición de etanol. Para fines prácticos, las desviaciones no son significantes.



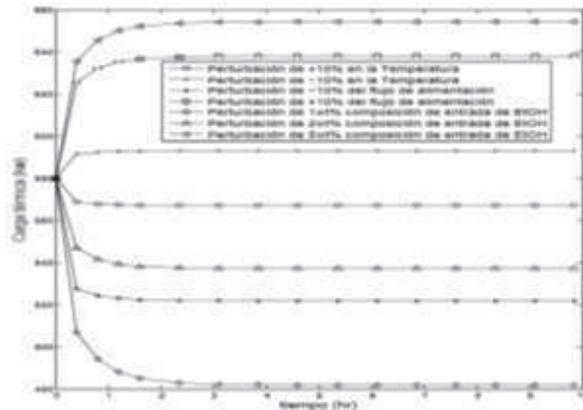
**Figura 10:** Respuesta de la Composición del etanol a las distintas perturbaciones

En el control de la etapa 17, las temperaturas se controlaron en tiempos menores de 3 horas, el controlador actuó de manera rápida. Al igual que en el control de temperatura de la etapa 7, la columna debe actuar de manera rápida para controlar las perturbaciones en la alimentación en la composición del etanol. Estos resultados se aprecian en la Figura 11.



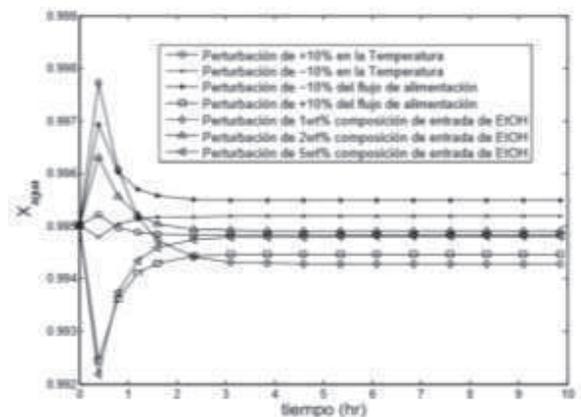
**Figura 11:** Control de temperatura del plato 17

Para controlar la temperatura del plato 17, se utilizó la carga térmica como variable manipulable. Para controlar la temperatura con perturbaciones de un aumento de 5 wt % de etanol en la alimentación y un aumento del flujo de alimentación en 10 %, es decir, cuando aumenta a 5500 l/hr el producto de la fermentación con 3 wt % de etanol, se requiere aumentar la cantidad energética en el reboiler. Debido a que la temperatura de la etapa 17 aumenta cuando se disminuye la temperatura de entrada (Figura 11) y la conversión de etanol del etanol cae al 1 wt % en el fermentador, la cantidad de energía requerida es menor a los 530 kw y 480 kw respectivamente (Figura 12).



**Figura 12:** Respuesta de la carga térmica a las distintas perturbaciones

La composición del agua en los fondos se mantiene prácticamente con los mismos valores de 0.995 wt (Figura 13).



**Figura 13:** Respuesta de la Composición del agua a las distintas perturbaciones

Las recuperaciones del etanol se mantienen con niveles aceptables, sólo cuando la composición inicial de etanol cae a 1 wt %, la recuperación disminuye al 43 % por los bajos contenidos del etanol y la gran cantidad agua. Por lo que se requiere un aumento en el número de etapas de la columna. Por eso es muy importante conocer las conversiones del etanol en el fermentador para diseñar la columna. Aunque con bajos rendimientos de etanol, el proceso es poco rentable económicamente. Las recuperaciones del etanol obtenidas para cada perturbación se observan en la Tabla 5.

**Tabla 5:** Recuperaciones de etanol para las diferentes perturbaciones

Perturbación	Recuperación (%)
Perturbación de +10 % en la Temperatura (°C)	83.2592
Perturbación de -10 % en la Temperatura (°C)	84.4288
Perturbación de -10 % del flujo de alimentación (l/hr)	85.4152
Perturbación de +10 % del flujo de alimentación (l/hr)	82.0714
Perturbación de 1wt % composición de entrada de Etanol	43.1335
Perturbación de 2wt % composición de entrada de Etanol	74.9871
Perturbación de 5wt % composición de entrada de Etanol	90.1294

Para todas las perturbaciones, las composiciones del etanol y del agua se mantienen con errores menores al 1 % (Tabla 6).

**Tabla 6:** Error porcentual de la composición final bajo distintas perturbaciones

Perturbaciones	Error porcentual (%)	
	Etanol	Agua
Perturbación de +10 % en la Temperatura (°C)	0.0975	0.0186
Perturbación de -10 % en la Temperatura (°C)	0.1119	0.0181
Perturbación de -10 % del flujo de alimentación (l/hr)	0.0381	0.0476
Perturbación de +10 % del flujo de alimentación (l/hr)	0.0263	0.0553
Perturbación de 1wt % composición de entrada de Etanol	0.7913	0.0737
Perturbación de 2wt % composición de entrada de Etanol	0.3212	0.0108
Perturbación de 5wt % composición de entrada de Etanol	0.3982	0.0216

Los IAE del controlador para cada lazo y perturbación se observan en la Tabla 7. En general, el lazo que presenta menores valores de IAE es el del Reflujo-Temperatura de etapa 7, mientras que el lazo de la carga térmica presenta mayores valores de IAE.

El valor del IAE se pudo disminuir aumentando el valor de n de la Tabla 4, pero se prefieren esfuerzos ligeros en la entrada de control y que puedan ser realizados por el sistema en una operación real.

**Tabla 7:** IAE de los lazos de control

Lazo	IAE
Reflujo-Temperatura de etapa 7	
Perturbación de +10 % en la Temperatura	0.0644
Perturbación de -10 % en la Temperatura	0.0701
Perturbación de -10 % del flujo de alimentación	0.1983
Perturbación de +10 % del flujo de alimentación	0.2292
Perturbación de 1wt % composición de entrada de Etanol	0.9955
Perturbación de 2wt % composición de entrada de Etanol	0.3992
Perturbación de 5wt % composición de entrada de Etanol	0.6281
Carga térmica-Temperatura de etapa 17	
Perturbación de +10 % en la Temperatura	0.2031
Perturbación de -10 % en la Temperatura	0.2065
Perturbación de -10 % del flujo de alimentación	0.9180
Perturbación de +10 % del flujo de alimentación	0.9144
Perturbación de 1wt % composición de entrada de Etanol	1.5514
Perturbación de 2wt % composición de entrada de Etanol	0.6754
Perturbación de 5wt % composición de entrada de Etanol	1.1754

## Conclusiones

Se realizó el control de temperatura de una columna de destilación que concentra etanol al 89 %wt con una recuperación del 83.86 %.

En el control regulatorio, se lograron controlar las temperaturas de las etapas seleccionadas, así como la composición del etanol en el destilado y la composición del agua en los fondos con un error porcentual menor al 1 %. Cuando la composición del etanol en la alimentación disminuye, su recuperación disminuye, aunque se mantienen la pureza deseada. Una baja eficiencia en la fermentación genera una recuperación menor de etanol en la columna de destilación.

Controlar la composición por medio de la temperatura da resultados positivos al tratarse de una mezcla binaria.

## Referencias

- [1] J. J. Baruch, "Combating global warming while enhancing the future," *Technology in Society*, vol. 30, no. 2, pp. 111–121, 2008.
- [2] L. P. Rosa and S. K. Ribeiro, "The present, past, and future contributions to global warming of co2 emissions from fuels," *Climatic Change*, vol. 48, no. 2-3, pp. 289–307, 2001.
- [3] N. Abas, A. Kalair, and N. Khan, "Review of fossil fuels and future energy technologies," *Futures*, vol. 69, pp. 31–49, 2015.
- [4] M. Balat, "Global bio-fuel processing and production trends," *Energy Exploration & Exploitation*, vol. 25, no. 3, pp. 195–218, 2007.
- [5] J. Baeyens, Q. Kang, L. Appels, R. Dewil, Y. Lv, and T. Tan, "Challenges and opportunities in improving the production of bio-ethanol," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 47, pp. 60–88, 2015.
- [6] L. R. Lynd, W. H. Van Zyl, J. E. McBride, and M. Laser, "Consolidated bioprocessing of cellulosic biomass: an update," *Current opinion in biotechnology*, vol. 16, no. 5, pp. 577–583, 2005.
- [7] SAGARPA, *Bases técnicas para el fomento a la producción de biocombustibles en el país a partir de caña de azúcar*, 2010.
- [8] S. Tojo and T. Hirasawa, *Research approaches to sustainable biomass systems*. Academic Press, 2013.
- [9] Zafranet consultores, "<https://www.zafranet.com/2016/06/en-veracruz-precio-de-tonelada-de-cana-a-687-gomez-tapia/>," 02 de Octubre de 2016.
- [10] A. Frolkova and V. Raeva, "Bioethanol dehydration: state of the art," *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, vol. 44, no. 4, pp. 545–556, 2010.
- [11] W. L. Luyben, *Practical distillation control*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [12] C. F. Rodríguez-Robles, "análisis de estructuras de control en columnas de destilación con acoplamiento térmico tomando en cuenta el análisis exergético," Master's thesis, Universidad de Guanajuato, 2016.
- [13] A. M. Zavala-Guzmán, H. Hernández-Escoto, S. Hernández-Castro, and J. G. Segovia-Hernández, "Conventional proportional–integral (pi) control of dividing wall distillation columns: systematic tuning," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, no. 33, pp. 10869–10880, 2012.

## PRETRATAMIENTO MICROBIOLÓGICO DE UN RELAVE DE MINA DE PLATA CON ALTO CONTENIDO DE MANGANESO

Brenda Huerta-Rosas<sup>a\*</sup>, Irene Cano-Rodríguez<sup>a</sup>, Zeferino Gamiño-Arroyo<sup>a</sup>, Fernando I. Gómez-Castro<sup>a</sup>, Francisco R. Carrillo-Pedroza<sup>b</sup>, Pamela Romo-Rodríguez<sup>c</sup>, Félix Gutiérrez-Corona<sup>c</sup>.

<sup>a</sup> Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, División de Ciencias Naturales y Exactas, Noria Alta S/N, Guanajuato, Gto., 36050, MÉXICO. \*brenda.huerta.rosas@gmail.com.

<sup>b</sup> Facultad de Metalurgia, Universidad Autónoma de Coahuila, Monclova, Coahuila, 25710, MÉXICO.

<sup>c</sup> Departamento de Biología, Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato, División de Ciencias Naturales y Exactas, Noria Alta S/N, Guanajuato Gto., 36050, MÉXICO.

### Resumen

Los desechos mineros que aún contienen plata usualmente tienen características refractarias, que consisten en la presencia de compuestos que se unen fuertemente o encapsulan la plata, tal como el manganeso, el cual ocasiona que el método tradicional de recuperación mediante cianuración, sea poco eficiente y se aplique únicamente a la recuperación de mineral nativo. Una de las alternativas es utilizar procesos que involucran la actividad de microorganismos para acelerar su disolución de los minerales que la contienen y/o de relaves mineros con alto contenido del metal. En el caso particular de la biolixiviación de plata a partir de relaves mineros con un alto contenido de manganeso, en este trabajo se determinó la cinética de biolixiviación de plata y manganeso en medios 9K y Lee, para los hongos aislados *Cladosporium* sp y *Penicillium chrysogenum*, así como los medios PDB y M9 para las cepas bacterianas nativas, aisladas y denominadas como Per8 y Per13. El análisis de la sensibilidad a plata de las cepas fúngicas y bacterianas mostró que *Penicillium chrysogenum* y Per13 son los microorganismos más resistentes a concentraciones de 1.5 y 4 ppm de Ag, respectivamente.

**Palabras clave:** *Recuperación de Plata, Bio-lixiviación, relaves mineros, Hongos, Bacterias*

### Introducción

La demanda mundial de plata ha obligado a las empresas mineras a buscar fuentes y/o alternativas para mejorar el rendimiento en la extracción de plata, ya que es importante cubrir el déficit mundial que cada año se presenta. Una de las nuevas fuentes de plata son los desechos resultantes de la extracción convencional de minerales con alto contenido del metal. Comúnmente los desechos mineros que aún contienen plata tienen características refractarias, que consisten en la presencia de compuestos que se unen fuertemente o encapsulan la plata, tal como el manganeso, que ocasiona que el método tradicional de recuperación mediante cianuración sea poco eficiente y se aplique únicamente a la recuperación de mineral nativo [1]. Debido a esto, es importante contar con métodos alternos que permitan recuperar la plata contenida en estos desechos, que a su vez sean menos contaminantes y de bajo costo para que la extracción de plata sea redituable, pues se ha observado que los métodos convencionales generan altos costos tanto

en lo económico como en lo ambiental. Los relaves mineros, caracterizados por sus condiciones extremas de pH y altas concentraciones de metales pesados y de valor, contienen poblaciones nativas de bacterias y hongos capaces de adaptarse a dichas condiciones, por lo que la biolixiviación surge como alternativa de los procesos químicos tradicionales, sobre todo para ser aplicado en minerales de baja ley o en los desechos resultantes de la extracción convencional de minerales con alto contenido del metal[1], [2]. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es utilizar los microorganismos nativos como *Cladosporium* sp., *Penicillium chrysogenum* y bacterias bacilares presentes en los relaves con alto contenido de plata, para determinar el comportamiento cinético del proceso de biolixiviación de manganeso y plata, con diferentes medios mínimos de nutrientes para cada microorganismo, esto como pre tratamiento para re-procesar los relaves provenientes de la cianuración convencional. Asimismo, se determina la sensibilidad a plata mediante ensayos.

### **Metodología**

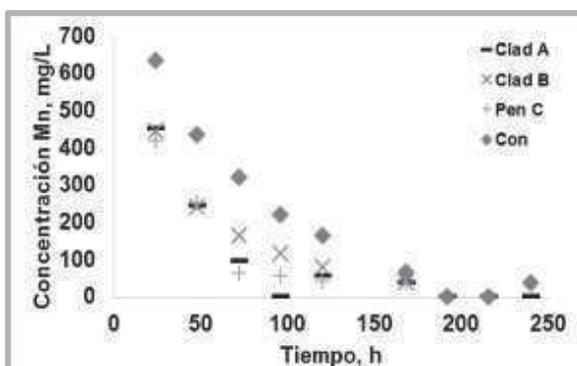
Los experimentos del pre tratamiento fue mediante el estudio de la cinética de biolixiviación de plata y manganeso que se realizaron en matraces Erlenmeyer de 500 mL, con 200 mL de medio de cultivo y 12 g de relave (6% densidad de pulpa). En el caso particular de la cinética de lixiviación de los hongos *Cladosporium* sp (CladA y CladB) y *Penicillium chrysogenum* (PenC), para cada cepa se inocularon  $5 \times 10^5$  conidios en medio 9K y medio mínimo Lee[3] y los matraces se incubaron 28 °C y 200 rpm. Cada 24 h se tomaron alícuotas, se filtraron y se determinó la presencia de plata y manganeso en solución en un equipo de Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA) de flama, Perkin Elmer. Para determinar la cinética de lixiviación con las bacterias Per 8 y Per 13, crecidas y adaptadas en un medio de cultivo de caldo papa dextrosa (PDB) y medio mínimo M9 con extracto de levadura, se tomó 1 mL de pre -inóculo hasta que la turbidez, determinada en un espectrofotómetro de luz UV-VIS a 600 nm, fue de 0.5 de absorbancia. Los matraces se incubaron a 28 °C y 200 rpm. Cada 24 h se tomaron alícuotas para determinar la concentración de plata y manganeso en solución, mediante EAA.

Para determinar de manera cualitativa la tolerancia a plata en las cepas de hongos, se cosecharon conidios frescos de las cepas en estudio y se inoculó por triplicado 5  $\mu$ L que contiene  $10^4$  conidios, en placas de medio PDA que contenía plata a diferentes concentraciones: 0, 0.5, 1.0, 1.25 y 1.5 ppm; las placas se incubaron durante siete días y se registró fotográficamente el crecimiento obtenido. Para determinar de manera cuantitativa la tolerancia a plata en las cepas bacterianas, 1 mL de preinóculo de 24 h realizado en medio PDB se agregó a 50 mL de medio PDB y se incubó en agitación a 37 °C hasta que hasta que absorbancia a 600 nm del cultivo fuera de 0.5. Al llegar a esta absorbancia se colocaron 2 mL del inóculo en tubos de ensaye con tapa metálica y se les adicionó plata a las concentraciones de 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0 ppm; después de 1 hora de incubación en estas condiciones se realizaron diluciones seriadas y se colocó 50  $\mu$ L de cada muestra diluida en una placa de PDA esparcidas con espátula de vidrio estéril. Todas las placas se incubaron a 28 °C durante 24 h y se realizó el conteo de colonias producidas.

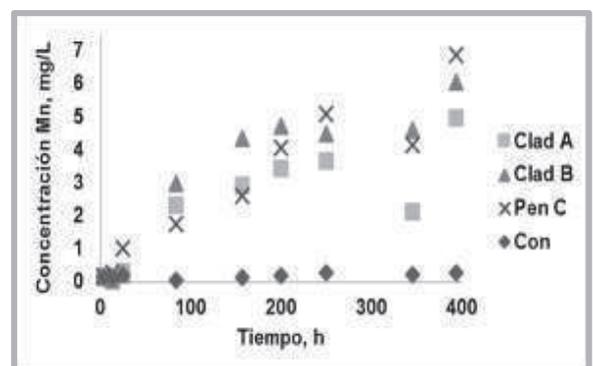
## Resultados

En la cinética de lixiviación de dichas cepas inoculadas en medio 9K, así como en la del control de medio con relave esterilizado que no fue inoculado (Figura 1), se observa que a las 24 h de incubación se presenta la mayor cantidad de manganeso lixiviado; también se aprecia que la mayor lixiviación (634 mg/L) se presenta con el control no inoculado. Una posible explicación a la observación de que el control no inoculado muestra alto grado de lixiviación, es que el aporte por la presencia de  $\text{FeSO}_4$ /agitación precipitando el manganeso como  $\text{MnSO}_4$  [4]. Por otra parte, dado que en las incubaciones como los hongos ocurrió una lixiviación de menor cantidad de manganeso (entre 410-440 mg/L), se puede proponer que por el crecimiento de las cepas se excreta algo al medio de cultivo, por ej. Ácidos orgánicos, que precipita parte del manganeso lixiviado o bien, que dicha sustancia excretada interfiere con la lixiviación del manganeso. La relativa rápida lixiviación de manganeso, tanto en ausencia como en presencia de hongos, puede ser debida a la disponibilidad del manganeso en las condiciones probadas, de modo que después de las 24 h, y hasta el periodo máximo probado de 250 h de incubación, el grado de lixiviación del metal presentó un perfil decreciente en todas las condiciones.

En la Figura 2 se muestra la cinética de lixiviación de manganeso por la acción de las cepas fúngicas inoculadas en medio Lee, todos los microorganismos presentan una cinética creciente en la lixiviación del metal, de modo que a las 400 h de incubación, que fue el periodo máximo probado, el nivel de lixiviación de manganeso con *Penicilliumchrysogenum* fue de 6.8 mg/L, seguido de *Cladosporiumsp.B*, con 6 mg/L y finalmente *Cladosporiumsp. A*, con 4.9 mg/L. A diferencia de lo observado en el medio 9K (Figura 1), la lixiviación en el control con relave esterilizado no inoculado fue baja, de modo que en este caso si es claramente apreciable el efecto positivo de lixiviación de las cepas fúngicas. En general, en medio Lee el grado de lixiviación de manganeso observado fue más bajo que en medio 9K, posiblemente debido a que el medio Lee es un medio mínimo, comparado con el medio 9K que es un medio saturado de  $\text{FeSO}_4$  que es considerada fuente de energía para algunos microorganismos y a su vez realiza la precipitación del manganeso, de modo que el proceso de lixiviación puede estar en función del grado de crecimiento de los microorganismos.



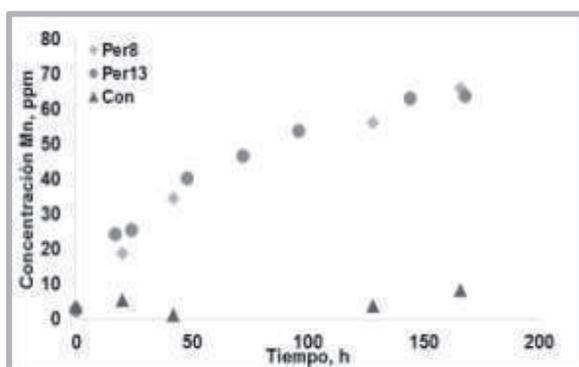
**Figura 4** Cinética de lixiviación de Mn con cepas de hongos en medio 9K



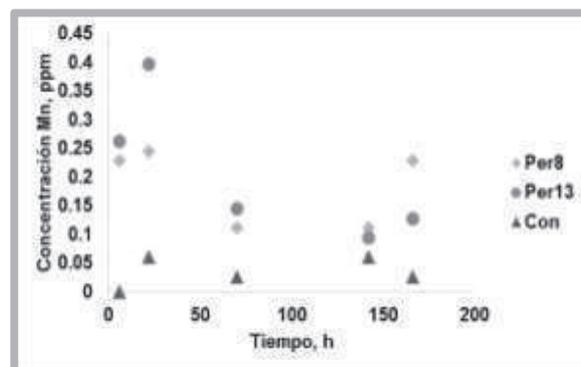
**Figura 5** Cinética de lixiviación de Mn con cepas de hongos en medio Lee

En la cinética de lixiviación de manganeso de cepas bacterianas inoculadas en medio PDB (Figura 3), se observa que a las 160 h de incubación se presenta la mayor cantidad de manganeso lixiviado, de aproximadamente 63 mg/L, que representa aproximadamente el 2% de manganeso total en el relave; se aprecia que ambas cepas tuvieron un comportamiento cinético semejante sin diferencia significativa entre ellas. Por otra parte, como también se muestra en la Figura 3, en el control no inoculado el grado de lixiviación es bajo en todo el periodo de incubación, con una lixiviación menor a 10 mg/L.

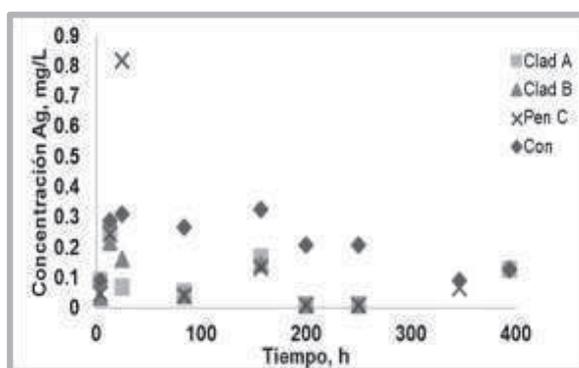
En la Figura 4, se muestra la cinética de lixiviación de manganeso por la acción de las cepas bacterianas incubadas en medio M9; se observa que con ambas cepas la máxima lixiviación (alrededor de 0.4 mg/L con la cepa Per 13 y 0.25 mg/L con la cepa Per 8) ocurre a las 22 h de incubación, seguido de una disminución a las 70 h y 142 h y un incremento ligero en la lixiviación a las 166 h. Por otra parte, en el control no inoculado el grado de lixiviación es bajo en todo el periodo de incubación, con una lixiviación menor a 0.1 mg/L. De acuerdo con los datos mostrados en las Figuras 3 y 4, es claro que la lixiviación de Mn por las cepas Per 8 y Per 13 es apreciablemente mayor en medio PDB, posiblemente porque en dicho medio, que es complejo, las cepas tienen un mayor crecimiento y/o que en el mismo expresan una mayor actividad metabólica asociada a la capacidad de lixiviación del metal.



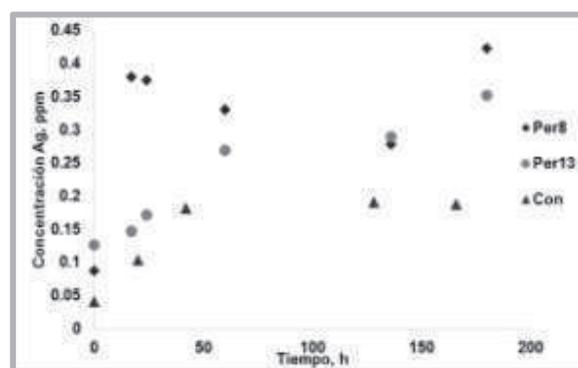
**Figura 6** Cinética de lixiviación de Mn con cepas de bacterias en medio PDB



**Figura 7** Cinética de lixiviación de Mn con cepas bacterianas en medio M9



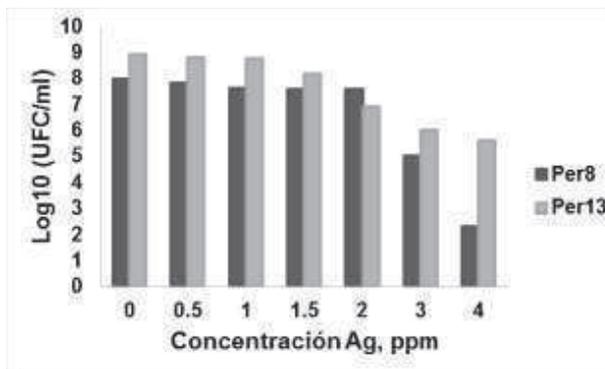
**Figura 8** Cinética de lixiviación de Ag con cepas de hongos en medio Lee



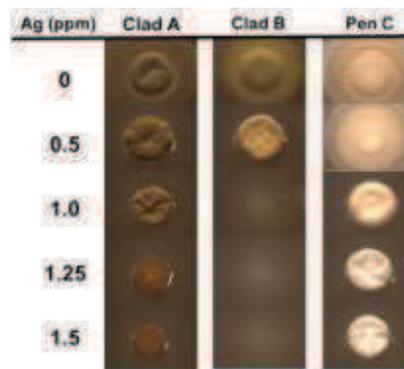
**Figura 9** Cinética de lixiviación de Ag con cepas de bacterias en medio PDB

En la cinética de lixiviación de plata de las cepas fúngicas en medio Lee (Figura 5) se aprecia que la mayor lixiviación se observa a las 24 horas con *P. chrysogenum* con 0.8 mg/L y para las cepas bacterianas en medio PDB (Figura 6) se aprecia Per8 tiene tiempos tempranos de lixiviación de Ag a las 24 horas a diferencia de Per13, su cinética tiene comportamiento más lento pero progresivo, alcanzando a las 170 horas 0.37 mg/L de lixiviación, el control no inoculado se mantuvo estable en 0.18 mg/L durante todo el proceso. En ambas cinéticas se aprecia que la lixiviación de plata es baja, lo que se tiene la hipótesis que la mayor concentración de plata, se encuentra en estado sólido con una mayor exposición debido a la lixiviación del manganeso. Por lo que permitirá el reprocesamiento de los relaves para la extracción de plata mediante el proceso convencional de cianuración.

En la Figura 7 se observa el ensayo de tolerancia a plata de las cepas bacterianas Per8 y Per13 en medio nutritivo líquido PDB, se observa que ambas cepas son tolerantes a estar en contacto hasta 4ppm de plata, Per13 presenta mayor resistencia a plata en comparación con Per8. En la Figura 8 se observa que al aumentar la concentración de plata el anillo expansivo de las cepas fúngicas tiende a disminuir, en el caso de *Cladosporiumsp.A* la disminución es notable desde 0.5 ppm pero se puede observar el crecimiento de conidios en expansión, a partir de 1 ppm a 1.5 ppm se presenta una aglomeración de conidios afectados por la presencia de plata en el medio sólido; para *Cladosporiumsp.Ben* concentración de 1 ppm el crecimiento de conidios fue nulo, lo que indica que su tolerancia a plata fue muy baja. En cambio *Penicilliumchrysogenum* en 0.5 ppm el anillo logró expandirse a lo largo de la placa, pero a partir de 1 ppm a 1.5 ppm disminuyó su crecimiento notablemente, pero aún los conidios se observan resistentes a la plata.



**Figura 10** Tolerancia a plata de cepas bacterianas Per8 y Per13



**Figura 11** Tolerancia a plata de cepas fúngicas en PDA

## Conclusiones

La lixiviación de manganeso se vio favorecida por las cepas fúngicas en medio 9K, registrando un máximo a las 24 horas en tanto que las bacterias son más lentas con un máximo alrededor de 170 horas en medio PDB. Es probable que con este tratamiento de biolixiviación de manganeso, la plata esté más expuesta y sea posible extraerla con mayor rendimiento por cianuración. Los resultados de los experimentos de resistencia a plata, indicaron que la cepa *Penicilliumchrysogenum* resistió estar en contacto a una concentración de 1.5 ppm de Ag, seguido de *Cladosporium* sp. *A* que resiste estar en contacto con 1.5 ppm de Ag y finalmente *Cladosporium* sp. *B*, que resiste estar en contacto sólo con 0.5 ppm de Ag. Las cepas bacterianas son resistentes a la presencia de plata, la formación de las UFC en presencia de plata resultó que la cepa Per13 resiste más que Per8 al estar en contacto en solución acuosa con plata.

## Bibliografía

- [1] J. R. Parga y F. R. Carrillo, (1996) “*Avances en los métodos de recuperación de oro y plata de minerales refractarios*”, *Rev. Met.*, vol. 32, no. c, pp. 254–261,.
- [2] R. M. Slawson, H. Lee y J. T. Trevors, (1990) “*Bacterial interactions with silver*”, pp. 151–154.
- [3] M. P. Silverman y D. G. Lundgren, (1958) “*Studies on the chemoautotrophic iron bacterium Ferrobacillus Ferrooxidans*”, no. 1956,.
- [4] S. C. Das, P. K. Sahoo y P. K. Rao, (1982) “*Extraction of manganese from low-grade manganese ores by FeSO<sub>4</sub> leaching*” *Hydrometallurgy*, vol. 8, no. 1, pp. 35–47.

## ESTIMACIÓN DE LA PERMEABILIDAD INTRÍNSECA DE UN MEDIO POROSO HOMOGENEO A TRAVÉS DE EXPERIMENTOS NUMÉRICOS UTILIZANDO SPH.

*Carlos Enrique Alvarado Rodríguez<sup>a</sup>, Fernando Israel Gómez Castro<sup>a</sup>, Jaime Klapp<sup>b,c</sup>, Leonardo Sigalotti<sup>d</sup>, José Manuel Domínguez Alonso<sup>e</sup>*

<sup>a</sup>Departamento de Ingeniería Química, DCNyE, Universidad de Guanajuato.  
36050 Noria Alta, Guanajuato, Gto. México, e-mail: iqcarlosug@gmail.com

<sup>b</sup>Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Física  
La Marquesa, Ocoyoacac 52750, Estado de México, México.

<sup>c</sup>Departamento de Matemáticas, Cinvestav, Instituto Politécnico Nacional,  
07360 México D.F., México

<sup>d</sup>Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco,  
Avenida San Pablo Xalpa 180, Azcapotzalco, 02200 Ciudad de México, D.F.

<sup>e</sup>Environmental Physics Laboratory (EPHYSLAB), Universidad de Vigo, España.

### Resumen

En este trabajo se presenta un método para estimar la permeabilidad intrínseca de un medio poroso homogéneo utilizando el método de Hidrodinámica de Partículas Suavizadas (SPH). El flujo en medios porosos ocurre en una gran variedad de procesos naturales e industriales, siendo de vital importancia la estimación de parámetros como porosidad y permeabilidad. Para estimar la permeabilidad intrínseca se calculó la velocidad de descarga, definida a partir de la ley de Darcy, a través de experimentos numéricos. En dichos experimentos se utilizaron diferentes valores de porosidad en medios porosos homogéneos formados por esferas en dos y tres dimensiones para un arreglo de malla cuadrada. Además se estudiaron casos variando la esfericidad del medio. Los valores de permeabilidad obtenidos numéricamente muestran afinidad con los datos reportados de bibliografía obtenidos experimentalmente. Los resultados permiten concluir que el método puede ser utilizado para estimar valores de permeabilidad intrínseca en medios porosos homogéneos a través de experimentos numéricos.

**Palabras clave:** *Permeabilidad, Medio poroso, Hidrodinámica de Partículas Suavizadas (SPH).*

### Introducción

El flujo en medios porosos tiene varias aplicaciones industriales, por ejemplo en columnas empacadas, reactores, filtros, catalizadores sólidos y extracción de petróleo, además de apoyar en estudios medioambientales en casos como dispersión de contaminantes en el subsuelo.

Los parámetros del medio poroso que son de vital importancia para predecir el comportamiento del flujo a través del mismo son la porosidad, la permeabilidad intrínseca y permeabilidad relativa. Si bien el primero de ellos depende únicamente del medio poroso, los otros dos dependen de las propiedades del medio y del fluido que viaja a través de este. La forma habitual de estimar estos parámetros es mediante la experimentación. Sin embargo, existen casos en los cuales es muy costoso o complejo realizar los experimentos bajo las condiciones reales del sistema del cual se pretenden estimar dichos parámetros.

En este trabajo se propone utilizar la dinámica computacional de fluidos para obtener la permeabilidad intrínseca a partir de experimentos numéricos utilizando el método de SPH. Existen algunos antecedentes de flujos en medios porosos utilizando el método SPH[1-3].

El método SPH no utiliza malla y discretiza el dominio a través de puntos que pueden ser fijos o móviles. A estos puntos generalmente se le llaman partículas. Las partículas fluidas evolucionan siguiendo las ecuaciones de dinámica de fluidos. Las partículas contorno permanecen fijas de acuerdo a la posición que se le asigna en el instante inicial. El uso de partículas proporciona la ventaja de poder representar geometrías altamente irregulares de forma más sencilla comparando con métodos de malla. Las características antes mencionadas hacen que el método SPH sea factible en la representación del medio poroso y en la simulación de un fluido a través de este.

Actualmente hay una gran variedad de software y códigos que son capaces de ejecutar simulaciones utilizando el método SPH. En este trabajo se utilizó el código libre DualSPHysics que tiene la ventaja de poder ejecutar cálculos en procesadores GPU y su estructura es completamente paralela, además de evitar los costos en licencias [4].

## Metodología

### Formalismo matemático del método SPH

El modelo matemático utilizado en las simulaciones (experimentos numéricos) está basado en el modelo estándar de un fluido ligeramente compresible, en donde la variación de densidad se calcula utilizando la ecuación de continuidad (1), la velocidad se calcula utilizando la ecuación de momento (2) y la presión en el fluido se calcula a través de la ecuación de estado (3).

<p>Forma continua</p> $\frac{d\rho}{dt} = -\rho \nabla \cdot \mathbf{v};$ $\frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\frac{1}{\rho} \nabla P + \Gamma + \mathbf{g};$ $P = B \left[ \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^\gamma - 1 \right]$	<p>Formalismo SPH</p> $\frac{d\rho_i}{dt} = \sum_j \rho_i \frac{m_j}{\rho_j} \mathbf{v}_{ij} \cdot \nabla_i W_{ij}, \quad (1)$ $\frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = -\sum_j m_j \left( \frac{P_i + P_j}{\rho_i \rho_j} + \frac{4v_0 \mathbf{r}_{ij} \cdot \nabla_i W_{ij}}{(\rho_i + \rho_j)(r_{ij}^2 + \eta^2)} \right) \nabla_i W_{ij} + \mathbf{g}, \quad (2)$ $P_i = B \left[ \left( \frac{\rho_i}{\rho_0} \right)^\gamma - 1 \right], \quad (3)$
---	--

donde  $\rho$  es densidad,  $m$  es masa,  $\mathbf{v}$  es velocidad,  $t$  es tiempo,  $W$  es el kernel,  $\nu_0$  es viscosidad cinemática,  $\mathbf{r}$  es el vector de posición,  $\mathbf{g}$  es la aceleración de gravedad y  $P$  es presión. Asimismo,  $i$  representa la partícula de interés, mientras que  $j$  representa a las partículas vecinas.

Para integrar los valores en el tiempo se utiliza el algoritmo Verlet expresado en las ecuaciones (4-6), con las cuales se calcula el nuevo valor de densidad, velocidad y posición de las partículas en cada paso de tiempo.

$$\rho_i^{n+1} = \rho_i^{n-1} + 2\Delta t \left( \frac{d\rho_i}{dt} \right)^n, \quad (4)$$

$$\mathbf{v}_i^{n+1} = \mathbf{v}_i^{n-1} + 2\Delta t \left( \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} \right)^n, \quad (5)$$

$$\mathbf{r}_i^{n+1} = \mathbf{r}_i^n + \Delta t \mathbf{v}_i^n + 0.5\Delta t^2 \left( \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} \right)^n, \quad (6)$$

en donde el paso de tiempo ( $\Delta t$ ) es variable y se calcula utilizando las ecuaciones (7-9).

$$\Delta t_f = \min_a \left( \sqrt{h / \left| \frac{d\mathbf{v}_a}{dt} \right|} \right), \quad (7)$$

$$\Delta t_{cv} = \min_a \frac{h}{c_s + \max |h\nu_{ij} r_{ij} / (r_{ij}^2 + \eta^2)|}, \quad (8)$$

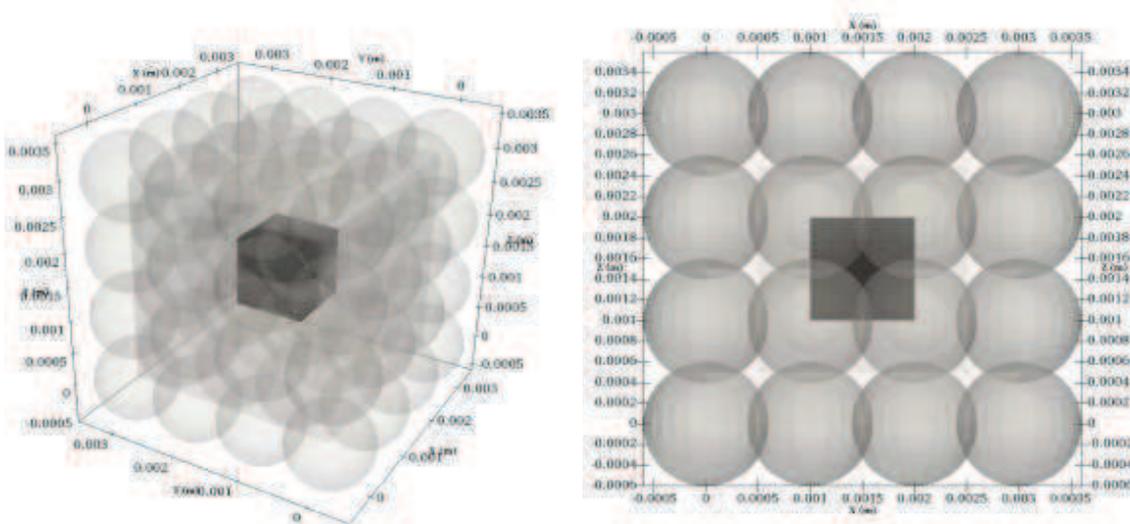
$$\Delta t = CFL \cdot \min(\Delta t_f, \Delta t_{cv}). \quad (9)$$

### *Calculo de permeabilidad*

La permeabilidad se calcula utilizando la ley de Darcy mostrada en la ecuación (10), donde el flujo volumétrico se mide a partir del número de partículas que salen de una celda unitaria definida en el centro del medio poroso.

$$q = - \left( \frac{k}{\mu} \right) [\rho g \nabla z + \nabla p] \quad (10)$$

donde  $k$  es la permeabilidad intrínseca,  $\mu$  es la viscosidad,  $\nabla z$  es la altura del fluido y  $\nabla p$  es el gradiente de presión. La ubicación y dimensiones de la celda unitaria se muestran en la Figura 1.



**Figura 1.** A la izquierda se presenta la celda unitaria inmersa en el medio poroso sobre cual se mide el flujo volumétrico. A la derecha se presenta una vista transversal de la celda unitaria y el medio poroso.

A partir de la ecuación (10) se define una velocidad de descarga  $\mathbf{v}_D = -\bar{k}i$ , donde  $\bar{k}$  es la conductividad hidráulica,  $\mathbf{v}_D$  es la velocidad de descarga definida como  $\mathbf{v}_D = q/A_T$ , siendo  $A_T$  el área transversal de descarga en la celda unitaria,  $i$  es el gradiente hidráulico definido como  $i = F/g$ , donde  $F$  es la aceleración que provoca el movimiento del fluido.

La expresión para calcular la conductividad hidráulica ( $\bar{k}$ ) y la permeabilidad intrínseca ( $k$ ) se obtienen a partir de las definiciones anteriores y se expresan en las ecuaciones (11) y (12) respectivamente.

$$\bar{k} = -\frac{Np \cdot Vp}{i \cdot A_T \cdot t'} \quad (11)$$

$$k = -\frac{k \cdot v}{g}, \quad (12)$$

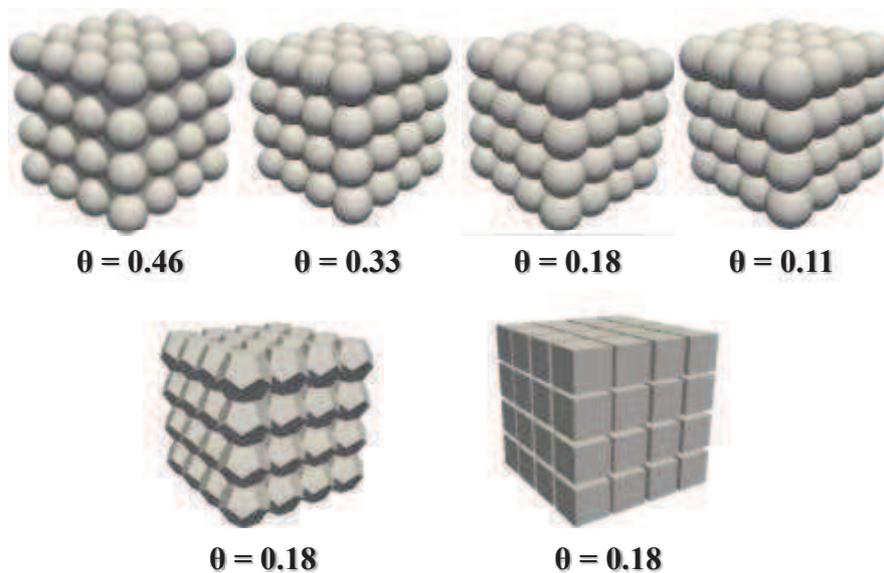
Donde  $Np$  es el número total de partículas que atraviesa el área transversal y  $Vp$  es el volumen partícula.

En todos los casos el gradiente hidráulico utilizado es  $i = 0.005$ , la viscosidad del fluido  $v_0$  es la viscosidad cinemática del agua  $1 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}^3$  y el tiempo de simulación es de 3 segundos. El área transversal de la celda unitaria y el número de partículas fluidas cambia de acuerdo al valor de la porosidad.

### Casos de estudio

Los experimentos numéricos están basados en la representación de un medio poroso homogéneo formado por esferas colocadas en una malla cuadrada. Se analizaron diferentes casos de estudio,

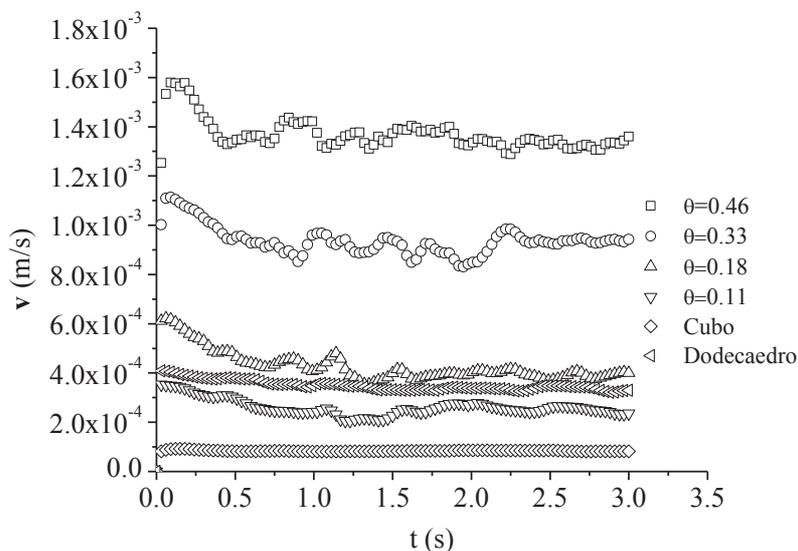
en la primer parte se varió la porosidad ( $\theta = 0.46, 0.33, 0.18$  y  $0.11$ ) y se mantuvo la esfericidad del medio. En la segunda parte se varió la esfericidad del medio (esferas, dodecaedros y cubos) y se mantuvo constante la porosidad ( $\theta = 0.18$ ). En la Figura 2 se muestran los diferentes casos de estudio, en cada uno de ellos se calculó la permeabilidad intrínseca a partir de la ecuación (11).



*Figura 2. Geometría utilizada en los diferentes casos de estudio para el cálculo de permeabilidad intrínseca,  $\theta$  es porosidad.*

## Resultados

El estado estacionario del sistema se evalúa a partir de la velocidad de las partículas a la salida de la celda unitaria, es decir, se consideró estado estacionario cuando la velocidad de las partículas que salen de la celda unitaria varía menos del 1%. En la Figura 3 se presenta la velocidad de salida durante los 3 segundos de la simulación para cada uno de los casos de estudio. La velocidad a la salida tiene un valor mayor relativo al inicio para todos los casos, sin embargo su valor se mantiene casi constante después de los 2.5 segundos. La velocidad de salida disminuye al disminuir la porosidad y la esfericidad del medio poroso.



**Figura 3.** Velocidad de las partículas a la salida de la celda unitaria. Se considera estado estacionario a partir de los 2.5 segundos.

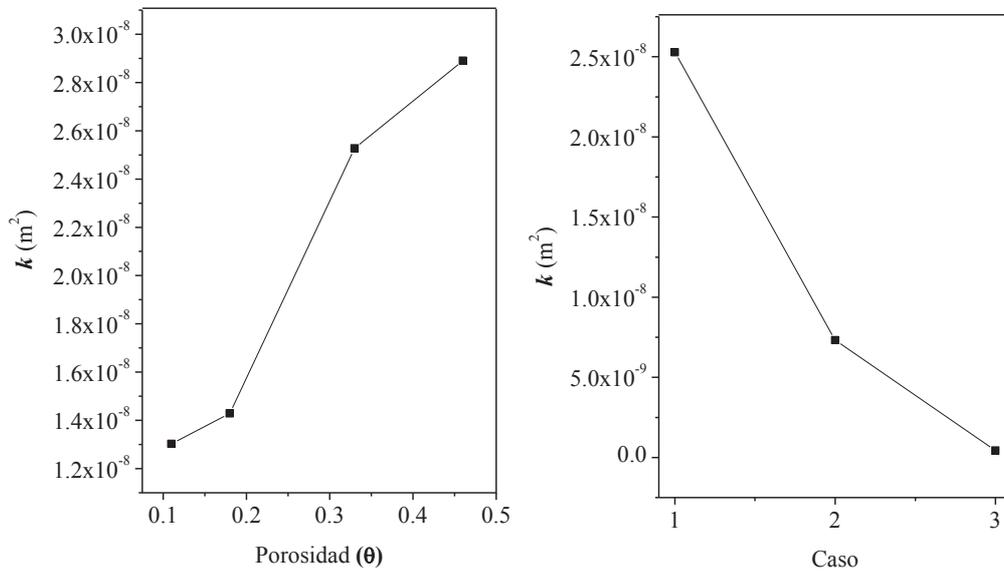
En la Figura 4 se presenta el valor de la permeabilidad intrínseca para cada uno de los casos de estudio. La permeabilidad disminuye cuando decrece el valor de la porosidad y la esfericidad del medio poroso. Los valores de permeabilidad intrínseca oscilan entre  $2.9 \times 10^{-4}$  y  $1.3 \times 10^{-4}$   $\text{cm}^2$  respectivamente. El orden de magnitud de los valores obtenidos numéricamente es  $10^{-4}$  que corresponde a medios porosos formados por grava redondeada [5]. Lo anterior demuestra correlación entre los valores reportados en bibliografía con los valores obtenidos numéricamente. El valor mínimo obtenido al variar la esfericidad es  $4.37 \times 10^{-6}$   $\text{cm}^2$  que corresponde a medios porosos formados por arena continua o mixta.

### Conclusiones

El método utilizado permite obtener valores aproximados de la permeabilidad intrínseca en medios porosos formados por distintas geometrías.

Los resultados muestran congruencia con los valores reportados en bibliografía que han sido obtenidos experimentalmente. Acorde también a la teoría, en los resultados obtenidos numéricamente la permeabilidad disminuye cuando la porosidad disminuye.

Se ha comprobado la factibilidad del uso del método SPH para obtener valores aproximados de permeabilidad en un medio poroso a partir de experimentos numéricos.



**Figura 4.** Valores de permeabilidad intrínseca calculada a partir de experimentos numéricos para cada uno de los casos de estudio. A la izquierda la permeabilidad está en función de la porosidad. A la derecha en función de la esfericidad (1 esfera, 2 dodecaedros, 3 cubos).

## Bibliografía

- [1] Holmes, D. W., Williams J. R., Tilke, P. (2011) “Smooth particle hydrodynamics simulations of low Reynolds number flows through porous media”, *Int. J. Numer. Anal. Meth. Geomech.* 2011; **35**:419–437.
- [2] Holmes, D. W., Williams J. R., Tilke, P.,Leonardi, C. R. (2000) “Characterizing flow in oil reservoir rock using SPH: Absolute permeability”, *Int. J. Numer. Anal. Meth. Geomech.* 2000; 00:1–6.
- [3]Zhu, Y., Fox, P. J., Morris, J. P. (1999) “A pore-scale numerical model for flow through porous media” *Int. J. Numer. Anal. Meth. Geomech.*, 23, 881-904.
- [4] Crespo, A. J. C., Domínguez, J. M., Rogers, B. D., Gómez-Gesteira M., Longshaw, S., Canelas, R., Vacondio, R., Barreiro, A., Garcia-Feal, O. (2015), “DualSPHysics: Open-source parallel CFD solver based on Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH)”, *Com. Phy. Comm.*, 187, 204–216.
- [5]Terzaghi, K.,Peck, R., (1973), *Mecánica de suelos en la ingeniería práctica*, 2ª edición, El Ateneo Editorial, Barcelona, España.

## DESARROLLO DE DISPOSITIVOS DE DETECCIÓN DE ESPECIES TÓXICAS BASADOS EN MATERIALES BIOINSPIRADOS

*Paloma Eloísa Ramírez Zúñiga<sup>a</sup>, Christian Gómez Solís<sup>b</sup>, María Del Rosario Galindo González<sup>c</sup>, Rosalba Fuentes Ramírez<sup>a</sup>*

<sup>a</sup> Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, Guanajuato, Guanajuato, 36050, MÉXICO. [palomazarazu@gmail.com](mailto:palomazarazu@gmail.com)

<sup>b</sup> Facultad de Ingeniería Civil, Universidad Autónoma de Nuevo León, Avenida Fidel Velázquez S/N, Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, 66451, MÉXICO.

<sup>c</sup> Académica de Cátedras CONACYT asignada a DCNyE, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, Guanajuato, Guanajuato, 36050, MÉXICO.

### Resumen

El presente trabajo muestra un estudio comparativo en las propiedades estructurales y morfológicas de aluminatos de níquel, modificados con plantillas naturales, lo que se conoce como materiales bioinspirados, y su posible aplicación en la detección electroquímica de metanol en bebidas adulteradas. La síntesis de los aluminatos de níquel se realizó mediante el método Pechini utilizando las plantillas naturales de *Helianthus annuus* (girasol). El uso de estructuras como plantillas para desarrollar materiales avanzados nos da un nuevo método para mejorar las propiedades físico-químicas de los aluminatos. Estos materiales se evaluaron como componentes en sensores electroquímicos de metanol que tienen como ventajas el uso “in situ”, reducción del uso de reactivos, disminución de desechos, límites de detección adecuados y relativa simplicidad. Así mismo, se hizo la caracterización de las plantillas y de los compuestos sintetizados mediante Difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

**Palabras clave:** *aluminatos, bioinspirados, girasol, sensor, metanol.*

### Introducción

Los aluminatos desde hace varios años han sido de gran interés por su potencial como materiales termoluminiscentes, fotoluminiscentes, y caracterizados por tener alta estabilidad mecánica, térmica y química [1]. Algunos de los métodos de síntesis para estos materiales que han sido estudiados son: sol-gel [2], sol-gel Pechini [1], combustión [3], tratamiento químico [4], co-precipitación [5] y sinterización en estado sólido [6].

El método sol-gel Pechini es un método muy conocido que se lleva a cabo a temperaturas más bajas que los métodos convencionales, se utiliza para la síntesis homogénea de componentes múltiples, incluye un proceso combinado de formación del complejo del metal y la

polimerización in situ de orgánicos. Se necesitan sales metálicas comunes como precursores, ácido cítrico como ligando quelante de iones metálicos y un polihidroxi alcohol que ayuda a formar una resina polimérica a nivel molecular con alta porosidad y alta energía superficial [2].

La bioinspiración es duplicar los diseños que hay en la naturaleza en productos y tecnologías para los seres humanos. Ya que ella nos lleva millones de años de ventaja, los sistemas biológicos forman una gran variedad de estructuras complejas con funciones específicas que les ayudan a adaptarse y sobrevivir al ambiente. Por lo tanto, los materiales de la naturaleza revelan una estrecha relación con las funciones conversión, captura, transporte y almacenamiento de energía por ello el uso de estas estructuras como plantillas para desarrollar materiales avanzados nos da un nuevo método para mejorar las propiedades de los materiales [7].

Algunas plantillas naturales en las que se han inspirado para la síntesis de materiales son las alas de mariposa [8], la cáscara de toronja [9], membranas de huevo [10], etcétera. Y unas de las aplicaciones es en sensores, catálisis y celdas solares.

Los sensores son dispositivos que transforman la información física o química en una señal útil que pueda ser procesada y, por tanto, que facilite información de interés de una manera rápida y sin necesidad de análisis muy complejos. Los sensores pueden clasificarse en: electroquímicos (impedimétricos, amperométricos, potenciométricos, conductimétricos,), ópticos (absorbancia, reflectancia, fluorescencia, bioluminiscencia, resonancia de plasmón superficial), calorimétricos y de masa (piezoeléctricos), entre otros. Los dispositivos electroquímicos poseen ventajas siguientes: las medidas electroquímicas pueden ser realizadas en volúmenes pequeños, por lo que hace que estos dispositivos sean especialmente apropiados para la detección “in situ”, lo que también significa ahorro de reactivos y disminución de desechos, los límites de detección que se obtienen, normalmente entre  $10^{-9}$  y  $10^{-6}$  mol/L, son suficientes y adecuados para la detección de numerosos analitos de interés y la relativa simplicidad y el bajo coste de la instrumentación electroquímica permiten una fácil disponibilidad de estos dispositivos [11].

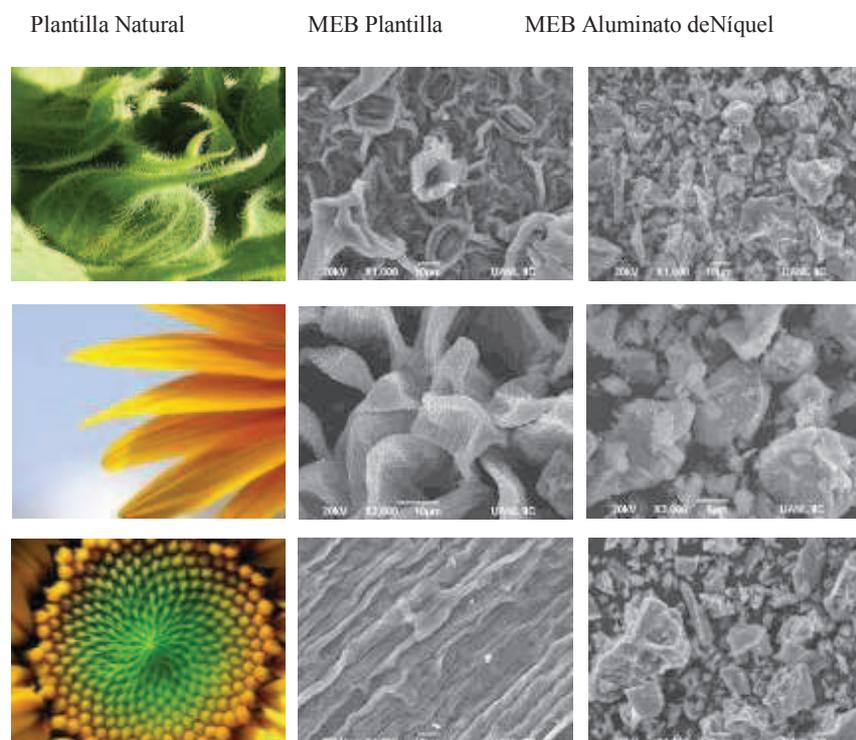
La sensibilidad de los compuestos utilizados en sensores depende en gran medida de la microestructura [2], ésta se puede modificar por el método de síntesis, variando condiciones como la temperatura de reacción y calcinación, relación molar entre reactivos, haciendo mezclas con otros elementos, dopando el material o tratando de imitar la morfología de alguna estructura natural. Se ha demostrado que en éstas se unen y definen perfectamente las estructuras en niveles bien elaborados, que resultan en materiales con alta porosidad, alta conectividad y áreas superficiales grandes para el transporte de materia [12].

En este trabajo se propone utilizar el girasol como plantilla en la síntesis de aluminatos de níquel para mejorar sus propiedades que ayuden a detectar el metanol. El *Helianthus annuus* (girasol) es una planta domesticada importante; su forma silvestre es originaria del norte de México y oeste de E.U.A. Presenta heliotropismo que es el conjunto de movimientos de los vegetales que dirigen sus hojas y flores en dirección al Sol (respuesta a la luz azul). El movimiento es realizado por células motores en un segmento flexible justo debajo de la flor [13].

## Metodología

Se utilizó el método Pechini para la síntesis del aluminato de níquel, los reactivos fueron  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ácido cítrico y etilenglicol, como disolvente se utilizó agua y etanol 1:1 en peso. La plantilla natural se cortó, se lavó con agua y etanol en baño ultrasónico y se secó a temperatura ambiente por 24 horas. La síntesis se hizo sin plantilla (Ni/0), usando las hojas del girasol (Ni/GA), los pétalos (Ni/GB) y el centro (Ni/GC). Después de algunas pruebas se fijó la relación molar de ácido cítrico y etilenglicol a 1:1 y la temperatura de calcinación a  $1100^\circ\text{C}$  por 2h. Los compuestos obtenidos se caracterizaron por medio de Difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). Finalmente, se realizaron las pruebas preliminares con un Potenciostatopara la detección de metanol en una celda electroquímica de tres electrodos, el electrodo de referencia de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , contraelectrodo de Pt y como electrodo de trabajo se utilizó uno de teflón hueco con conexión de Au introduciendo el aluminato de níquel en forma de pasta (con Nafion). El electrolito era de  $\text{NaSO}_4$  0.5M a  $\text{pH}=12$ .

## Resultados



**Figura 21.** Micrografías de las diferentes partes de la plantilla de girasol y los aluminatos sintetizados a partir de ellas. De arriba hacia abajo: hojas Ni/GA, pétalos Ni/GB y centro Ni/GC.

En la Figura 1 se muestran las micrografías obtenidas con MEB de las plantillas utilizadas del girasol para la síntesis y las de los aluminatos de níquel sintetizados usando la plantilla. Se puede observar que la morfología cambia, pero no se logra imitar totalmente la estructura de la plantilla.

Se hizo un análisis DRX para corroborar que los compuestos sintetizados corresponden al aluminato de níquel. Se observa en la Figura 2 que los picos concuerdan con el

compuesto  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  en todos los aluminatos sintetizados perteneciendo al sistema cristalino cúbico centrado en las caras. Por medio de los difractogramas y de la ecuación (1) de Debye-Scherrer se calculó el tamaño de cristal (Tabla 1).

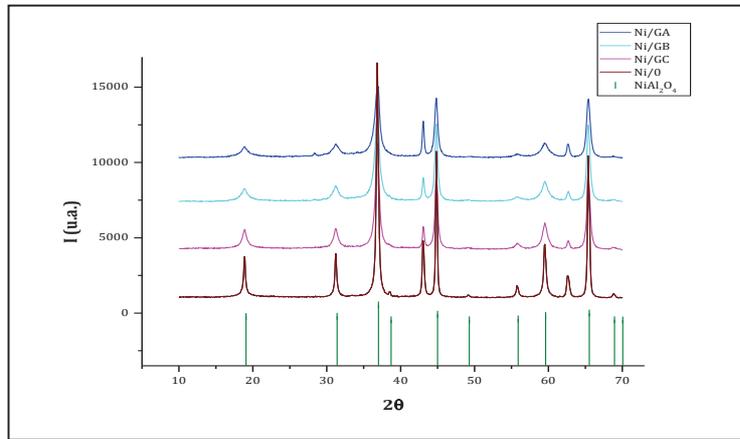


Figura 22. Difractograma de los aluminatos de níquel con y sin plantilla.

$$\tau = \frac{K \lambda}{B \cos(\theta)} \quad (1)$$

Tabla 9. Tamaño de cristal de los aluminatos de níquel sintetizados

$\text{NiAl}_2\text{O}_4$	TAMAÑO $\tau$ (nm)
Ni/O	27
Ni/GA	14
Ni/GB	11
Ni/GC	12

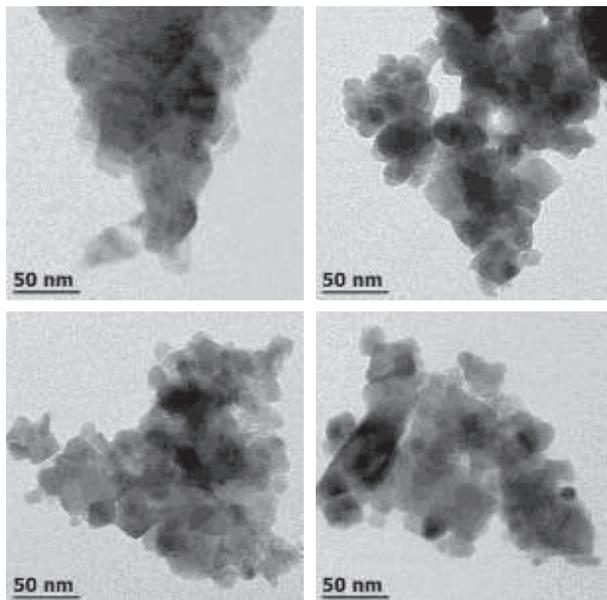


Figura 23. Micrografías MET de los aluminatos de níquel: arriba-izquierda (Ni/O), arriba-derecha (Ni/GA), abajo-izquierda (Ni/GB) y abajo-derecha (Ni/GC).

En los aluminatos donde se utilizó la plantilla natural se obtuvo un tamaño de cristal mucho menor comparado con el que no se usó.

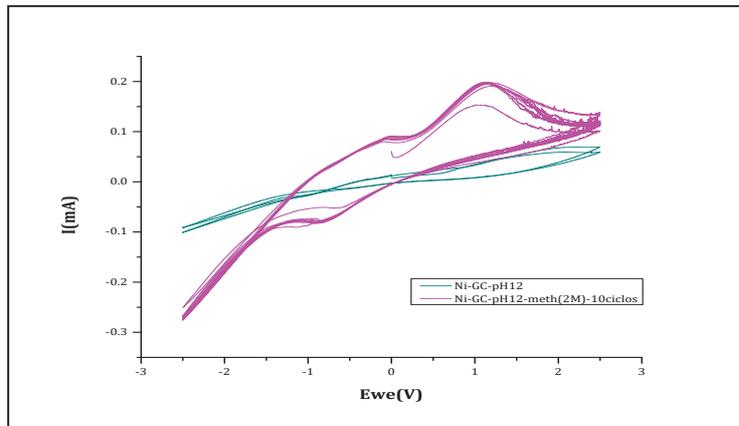
En el análisis MET de la Figura 3 se muestra una vista más detallada de la forma de los cristales de los aluminatos de níquel, ésta es más clara y definida cuando se utiliza la plantilla de girasol.

Para las pruebas preliminares de detección de metanol sólo se comparó el aluminato Ni/O y el Ni/GC. Las voltametrías cíclicas se hicieron a una velocidad de barrido de 50mV/s. En la Figura 4 se utiliza en el electrodo de trabajo el aluminato Ni/GC y se hace una comparación con y sin metanol en la solución de la celda. Cuando se incorpora el metanol a una concentración final de 2M se observa un pico

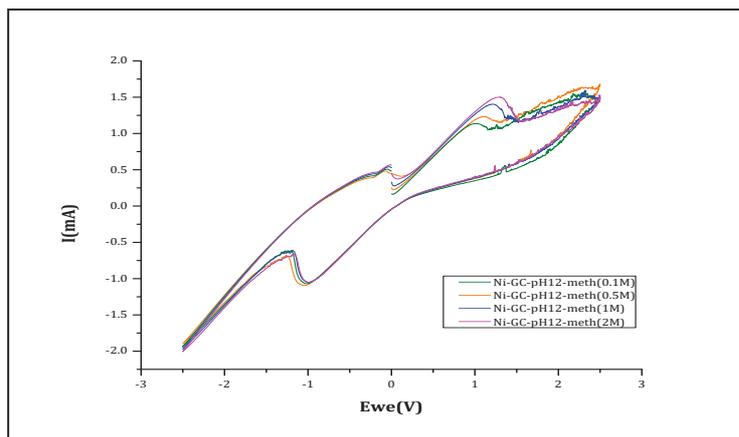
de oxidación a un voltaje de 1.2.

En la Figura 5 con el mismo compuesto se varía la concentración de metanol: 0.1, 0.5, 1 y 2 M; la intensidad del pico aumenta con la concentración del metanol. Se hizo la misma prueba

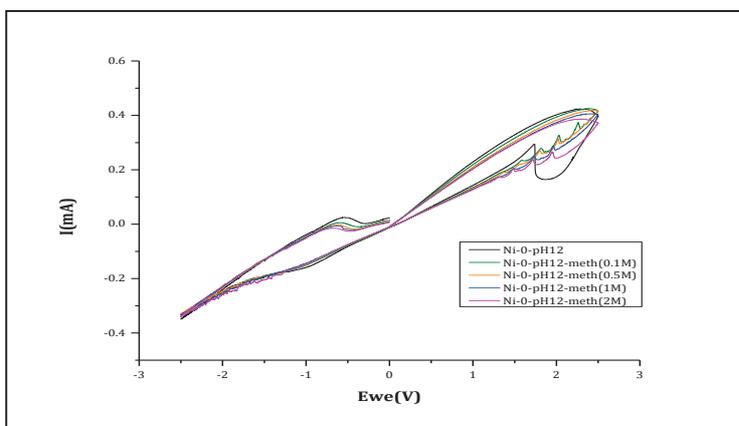
utilizando el aluminato Ni/0 (Figura 6), se varió la concentración de metanol, pero no se muestra un cambio significativo que indique la detección del metanol.



**Figura 25.** Voltametría cíclica utilizando aluminato de níquel Ni/GC con y sin metanol.



**Figura 25.** Voltametrías cíclicas de utilizando aluminato de níquel Ni/GC a diferentes concentraciones de metanol.



**Figura 26.** Voltametrías cíclicas utilizando aluminato de níquel sin plantilla Ni/0 a diferentes concentraciones de metanol.

## Conclusiones

En este trabajo se establecieron las condiciones de la síntesis del  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  fijando una relación molar de ácido cítrico:etilenglicol a 1:1 y una temperatura de calcinación de  $1100^\circ\text{C}$ .

De acuerdo a los resultados se deduce que el uso de la plantilla de girasol en la síntesis del aluminato de níquel tiene influencia en el tamaño de cristal y mejor definición de la estructura cristalina, ya que hay diferencias si no se utiliza.

También tuvo gran influencia en la detección de metanol, el uso del girasol mejoró las propiedades del compuesto. La intensidad de la señal varía directamente proporcional con la concentración de metanol en la solución.

La información obtenida es alentadora para continuar con el estudio del sensor de metanol utilizando aluminato de níquel bioinspirado en la microestructura del girasol.

## Bibliografía

- [1] Qiu, X., Y. Xu, y X. Qiao.(2007)“Synthesis of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  from mixed-metal citrate precursor”, *Mater. Lett.*, 61, (13),2731-2734.
- [2] Vijaya, J.J., L.J. Kennedy, G. Sekkaran, y K.S. Nagaraja. (2007) “Sol-gel derived  $(\text{Sr,Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$  composites for benzene and toluene sensors”, *Mater. Lett.*, 61, (30), 5213-5216.
- [3] Fumo, D.A., M.R. Morelli, y A.M. Segadaes.(1996)“Combustion synthesis of calcium aluminates”,*Mater. Res. Bull.*, 31, (10), 1243-1255.
- [4] Ptáček, P., F. Soukal, T. Opravil, E. Bartoníková, M. Zmrzlý, y R. Novotný. (2014) “Synthesis, hydration and thermal stability of hydrates in strontium-aluminated cement”, *Ceram. Int.*, 40, (7),9971-9979.
- [5] Xue, Z., S. Deng, Y. Liu, B. Lei, Y. Xiao, y M. Zheng.(2013)“Synthesis and luminescence properties of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  hollow microspheres via a solvothermal co-precipitation method”, *J. Rare Earths*, 31, (3),241-246.
- [6] Goto, T., G. He, T. Narushima, y. Iguchi. (2003) “Application of Sr-alumina solid electrolyte to a  $\text{CO}_2$  gas sensor”, *Solid State Ionics*, 156, (3-4), 329-336.
- [7] Fratzl, P., y R. Weinkamer.(2007)“Nature´s hierarchical materials”, *Prog. Mater. Sci.*, 52, (8), 1263-1334.
- [8] Chen, J., H. Su, y F. Song.(2012)“Bioinspired Au/ $\text{TiO}_2$  photocatalyst derived from butterfly wing (Papilio Paris)”, *J. Colloid Interface Sci.*, 370, (1), 117-123.
- [9] Zhang, C., J. Wang, R. Hu, Q. Qiao, y X. Li. (2015) “Synthesis and gas sensing properties of porous hierarchical  $\text{SnO}_2$  by grapefruit exocarp biotemplate”, *Sens. Actuator, B*, 222,1134-1143.
- [10] Dong, Q., H. Sua, y C. Zhang. (2008) “Fabrication of hierarchical ZnO films with interwoven porous conformations by a bioinspired templating technique”, *Chem. Eng. J.*, 137, (2),428-435.
- [11] Galindo-González, M. R. (2013) “*Síntesis y Caracterización de Ferrita de Níquel y su aplicación como material de electrodo*”,Tesis de Doctorado, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Gto., México, 15-53.
- [12] Coppens, M. (2012) “A nature-inspired approach to reactor and catalysis engineering”, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 1, (3),281-289.
- [13] CONABIO. Comisión Nacional para el Conocimiento y uso de la Biodiversidad. (2012). [www.conabio.gob.mx](http://www.conabio.gob.mx) (último acceso: 28 de 11 de 2015).

# PREDICCIÓN DE LA FORMACIÓN DE COQUE DENTRO DE LOS TUBOS DE LOS CALENTADORES A FUEGO DIRECTO PARA EL REFINADO DEL PETRÓLEO MEDIANTE CFD

Juan Nicolás Flores Balderas <sup>a</sup>, Jorge Arturo Alfaro Ayala <sup>b</sup>, Agustín Ramón Uribe Ramírez <sup>b</sup>, José de Jesús Ramírez Minguela <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, C. P.: 36050, Guanajuato, Gto., México.

nico\_brain10@hotmail.com

<sup>b</sup>Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, C. P.: 36050, Guanajuato, Gto., México.

## Resumen

En la industria del refinado del petróleo se usan equipos como los calentadores a fuego directo para obtener destilados medios y ligeros, para lo cual el petróleo se somete a altas temperaturas llevándose a cabo el proceso de craqueo térmico. Una consecuencia de este proceso es la formación de ensuciamiento por coque en las paredes de la tubería que conforma el serpentín de este equipo. Esto trae como consecuencia una serie de problemáticas en la operación de dichos equipos. Con el fin de predecir la formación del coque se hizo uso de la dinámica de fluidos computacional (CFD), a través del paquete comercial ANSYS-Fluent.

**Palabras clave:** *Formación de coque, Fired heaters, CFD, ANSYS-Fluent, Asfaltenos.*

## Introducción

En la industria petrolera los calentadores a fuego directo denominados también *fired heaters* son equipos utilizados para el refinado de residuos de petróleo con la finalidad de obtener destilados medios y ligeros. Estos residuos que alimentan al calentador son craqueados térmicamente (*thermal cracking*). Este proceso ocurre como consecuencia de las altas temperaturas que se presentan debido a la transferencia de calor en los tubos del calentador a fuego directo y a un tiempo de residencia considerable dentro de los tubos los cuales conforman el serpentín del calentador. Es aquí donde ocurren una serie de reacciones térmicas importantes del proceso. Dentro de estos fenómenos se genera una problemática recurrente de formación de coque que con el tiempo se va depositando y acumulando en la pared interna de los tubos. Esta capa de coque que se adhiere a la superficie interior del tubo e inhibe la transferencia de calor induciendo un sobrecalentamiento a tal grado que se pudiera alcanzar el límite de temperatura metalúrgica [1, 2]. Normalmente un *fired heater* opera de 15-20 psig de presión, una temperatura del petróleo a la entrada del serpentín de 232 °C y a la salida del serpentín de 482 °C [3,4].

Como lo definió Wiehe [5], los asfaltenos son una porción del petróleo, insolubles en compuestos alifáticos, pero solubles en disolventes aromáticos tales como tolueno. Los asfaltenos son una mezcla de diversos compuestos químicos, conteniendo: carbono, hidrógeno, azufre, nitrógeno, oxígeno, y una pequeña cantidad de vanadio y níquel [6]. La fórmula química aproximada de asfaltenos con un peso molecular promedio de 3000 es  $C_{205}H_{236}S_7O_3N_2$  [5]. La precipitación de asfaltenos está en función de las condiciones de operación, principalmente la temperatura y la composición [7]. Por cambios en la temperatura, presión, pH, régimen de flujo, efectos de pared, y la composición del petróleo crudo, los componentes del asfalto pueden segregarse, por lo tanto, la formación de coque se inicia por la precipitación de asfaltenos [8].

Köseoglu y Phillips [9-12] y Mendonça Filho [13] presentan tres modelos cinéticos con un grupo de pseudo-componentes para hidrocraqueo catalítico de Athabasca bitumen. Las constantes de velocidad de reacción fueron representadas por un tipo de expresión de Arrhenius. Las energías de activación y los factores de frecuencia se determinaron para cada modelo de reacción propuesto. Takatsuka et al. [14] propusieron un diagrama de control de compatibilidad ternaria para predecir la formación de coque sobre la base de su propio modelo de reacción.

Bayat et al. [15] desarrollaron un modelo CFD en 2-D para estudiar el comportamiento del ensuciamiento de los precalentadores de petróleo crudo. El petróleo crudo se supone que está compuesto por: asfaltenos y sal, y las reacciones de la depositación de los asfaltenos y sal se definieron en el paquete Fluent de Ansys usando el modelo de transporte de las especies.

Souza et al. [16] desarrollaron un modelo numérico para flujo monofásico (CFD) dentro de las tuberías de los *fired heaters* para el refinado del petróleo. Las ecuaciones de flujo que rigen este fenómeno se integraron numéricamente utilizando un esquema de volumen finito. Su objetivo fue determinar las condiciones operativas que pueden reducir la formación de coque debido al craqueo térmico de la alimentación. Con el fin de predecir la formación de coque, el modelo utiliza un diagrama ternario [14] para probar si el pseudo-componente asfalteno se precipita (sólo el asfalto puede conducir a la formación de coque), un detalle de este modelo es que no considera la importancia del refinado de la malla cerca de la pared para contemplar los efectos por la formación de la capa límite, lo cual implica una condición importante a valorar en el presente trabajo dado que la transferencia de calor se da desde la pared del tubo hacia al petróleo que fluye.

Fontoura et al. [17] modelaron el craqueo térmico y el cambio de fase dentro de los tubos de los *fired heaters* mediante simulaciones CFD, sin embargo, solamente el campo de temperatura y las líneas de corriente de velocidad se discutieron sin involucrar el aspecto de la formación de coque en sus resultados y conclusiones.

En la revisión de la literatura que se llevó a cabo se observó que a la fecha no se ha desarrollado una simulación completa vía CFD para estudiar los detalles de la depositación de asfaltenos y la formación de coque en equipos de transferencia de calor como los *fired heaters*, esto es debido en gran medida a la complejidad de los fenómenos químicos y físicos involucrados. En este trabajo

se calculará la temperatura y velocidad del petróleo, así como la concentración de coque debido al craqueo térmico de petróleo dentro de los tubos, para de esta manera establecer y asegurar una operación adecuada de los *fired heaters*. Para lograr esto se hace uso de una herramienta muy efectiva como lo es la dinámica de fluidos computacional (CFD) mediante el paquete comercial ANSYS-Fluent 15.0.

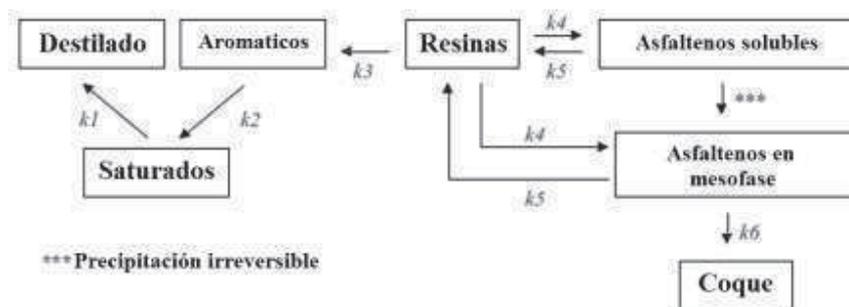
### Metodología

El modelo desarrollado considera que el petróleo se describe bien por una mezcla de siete pseudo-componentes. Los pseudo-componentes que representan el petróleo son el destilado, aromáticos, resinas, asfaltenos solubles, asfaltenos en mesofase, saturados y coque.

Las suposiciones para el modelo son:

- La temperatura de la pared del tubo se asume que es constante, lo que es aceptable para el diseño de los *fired heaters*[18].
- El flujo es en estado estable y en una sola fase, es decir líquido.
- El flujo de entrada está completamente desarrollado, como si el flujo viniera de una sección de tubo anterior unido a la porción de tubo en cuestión.
- Las propiedades físicas dependen de la temperatura, pero no de la presión.
- A pesar de que es posible la formación de asfaltenos en mesofase y posteriormente coque (en estado sólido), son considerados como partículas microscópicas portadas por el fluido, por lo que no afectan la cinética neta utilizada.
- El petróleo puede ser representado por siete pseudo-componentes.

Con el fin de predecir el craqueo térmico de petróleo, se utiliza un grupo de siete pseudo-componentes de acuerdo con la cinética neta presentada por Köseoglu y Phillips [9-12] y Mendonça Filho [13] (**Figura 1**).



**Figura 1.** Esquema de reacción neta del craqueo térmico del petróleo.

De esta propuesta de reacción pseudo-química se deducen términos cinéticos fuente para cada uno de los pseudo-componentes [13].

En la **Figura 2** se presentan las condiciones de frontera establecidas.

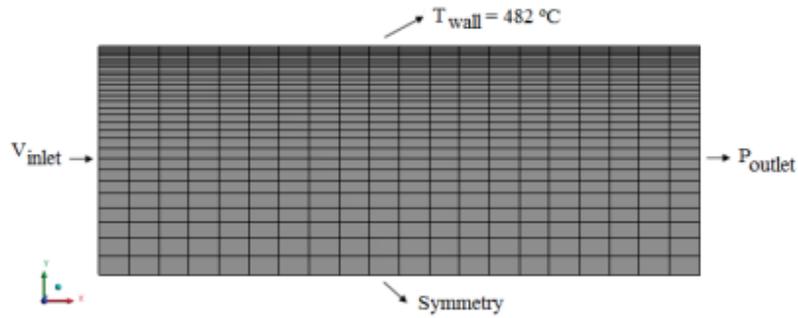
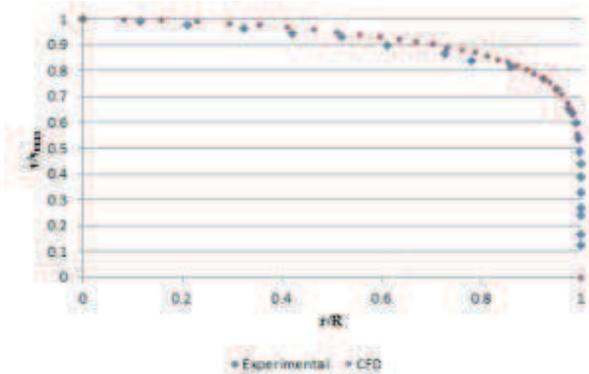


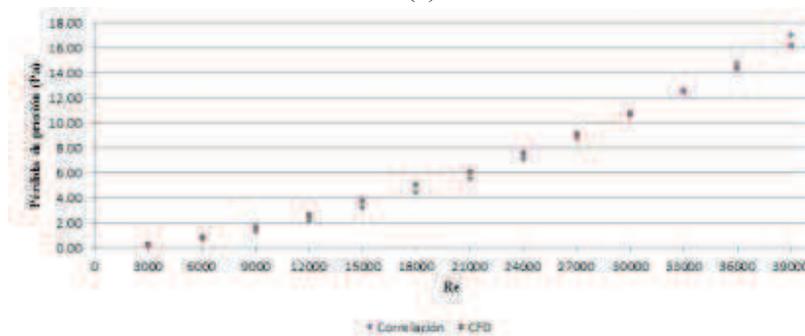
Figura 2. Mallado y condiciones de frontera establecidas.

## Resultados

Con el fin realizar la validación del modelo (**Figura 3**), este fue probado para algunas situaciones en las que era posible compararlo con los resultados experimentales que existen en la literatura. Una prueba se llevó a cabo y el perfil de velocidad obtenido mediante este modelo en ANSYS-Fluent se compara con los datos experimentales reportados por Laufer [19] para flujo turbulento de aire dentro de un tubo. En este mismo sentido se compara la caída de presión obtenida por el modelo CFD para diferentes números de Reynolds con la caída de presión obtenida por la expresión para flujo completamente desarrollado usando factor de fricción [20]. Se puede apreciar que los resultados son muy aproximados.



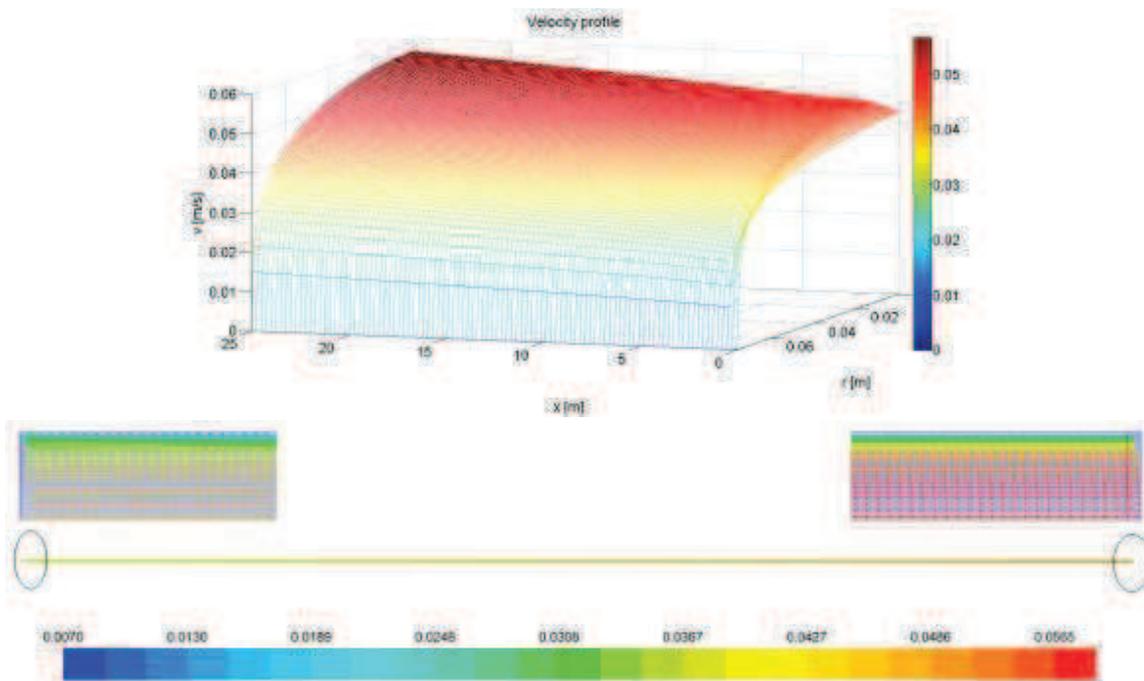
(a)



(b)

Figura 3. (a) Comparación de la velocidad estimada por el modelo CFD y los datos experimentales por Laufer [19] ( $Re = 500,000$ ). (b) Comparación de la caída de presión estimada por el modelo CFD y la correlación para flujo turbulento.

Se obtuvo el perfil de velocidad axial, que aunque el modelo toma en cuenta la velocidad radial, esta es tan pequeña que puede despreciarse. Como se puede apreciar en la **Figura 4** el perfil de velocidad axial para el petróleo bajo flujo turbulento ( $Re = 12,000$ ) se mantiene prácticamente invariable, esto se debe a que el flujo se supuso completamente desarrollado desde la entrada al tubo. De acuerdo a las condiciones de frontera establecidas el perfil se describe a lo largo y ancho de la tubería, el radio  $r$  o posición en  $y$  va de 0 m en el centro del tubo a 0.0762 m en la pared, y el largo del tubo o posición en  $x$  va de 0 m a la entrada hasta 25 m a la salida.



**Figura 4.** Perfil y vectores de velocidad del petróleo en el tubo.

En la **Figura 5** se muestra el perfil y contornos de temperatura para el petróleo para flujo turbulento ( $Re = 12,000$ ), se puede observar que la transferencia de calor hacia el centro del tubo ocurre rápidamente de tal manera que a una longitud de 1 m se logra la zona de entrada térmica. Dado que la transferencia de calor se efectúa desde la pared del tubo hacia el fluido, cerca de la pared este eleva su temperatura de forma instantánea, de tal manera que logra alcanzar una temperatura de hasta 680 K ( $407\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) en los 25 metros de longitud del tubo.

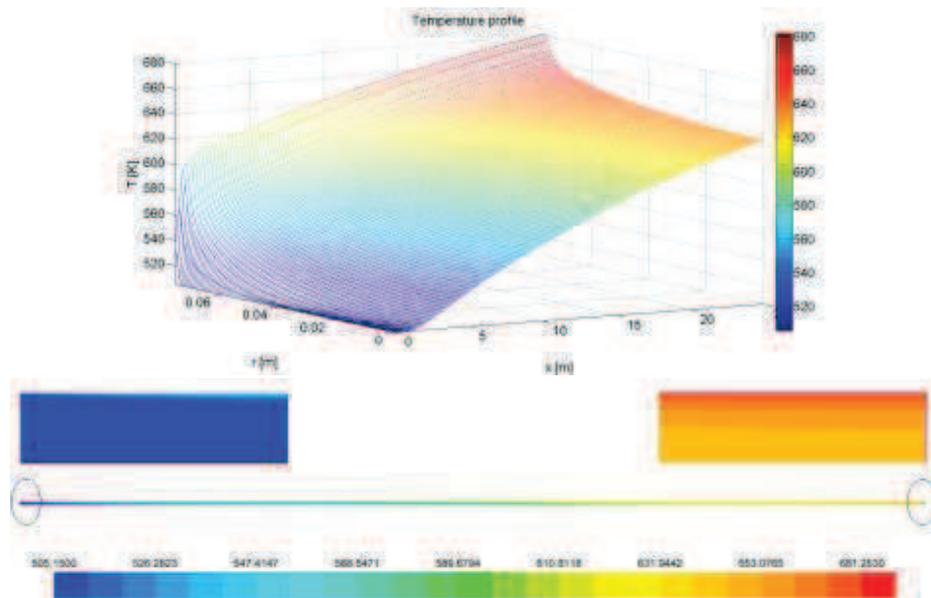


Figura 5. Perfil y contornos de temperatura del petróleo.

La **Figura 6** muestra el perfil y contornos de fracción masa de coque para un flujo turbulento ( $Re = 12,000$ ), se puede observar una fuerte dependencia de la cantidad de formación de coque con el aumento de la temperatura del petróleo, tal como lo predice la cinética. Al estar el petróleo a una temperatura más alta cerca de la pared existe una mayor concentración del coque en estas zonas en comparación con el centro del tubo. Esto puede explicarse por el hecho de que las constantes de velocidad de reacción son dependientes de la temperatura y aumentan exponencialmente si se aumenta la temperatura lo que implica también que el termino fuente para el coque incrementa en esta misma proporción.

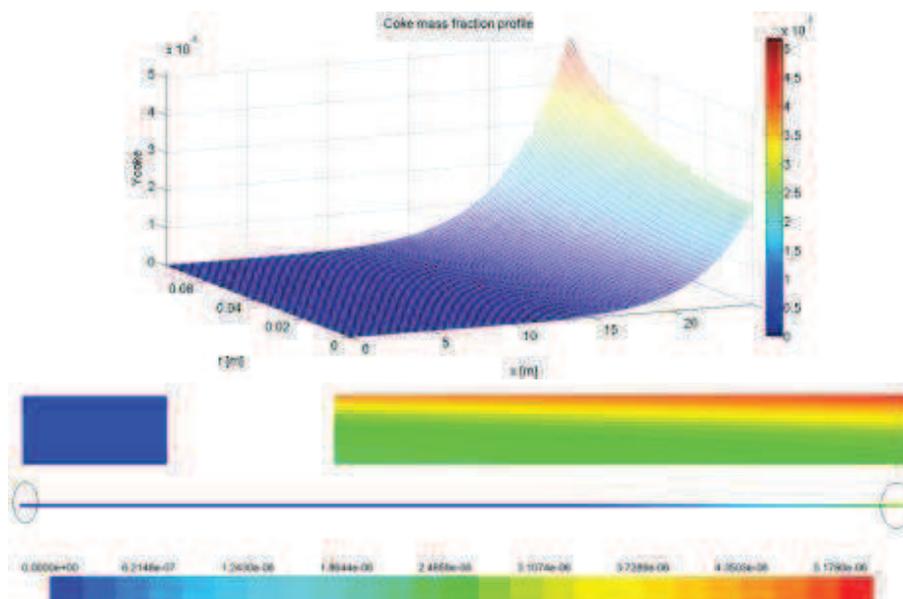
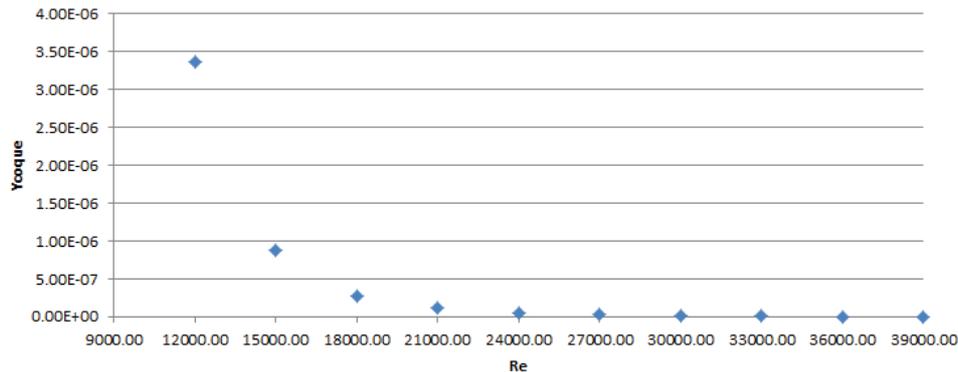


Figura 6. Perfil y contornos de fracción masa de coque.

En la **Figura 7** se observa el comportamiento de la generación de coque para las diferentes velocidades o números de Reynolds. Con este modelo se pudo determinar que en condiciones reales convendría operar a  $Re > 24,000$  dado que prácticamente la formación de coque es despreciable a partir de este régimen de flujo, esto nos indica que cuanto mayor sea la velocidad de flujo (altos Reynolds), menor es la posibilidad de formación de coque. Por lo que los mantenimientos para remover el coque serían más prolongados, es decir se tendría mayor cantidad de horas en operación los *fired heaters* entre mantenimientos.



**Figura 7.** Variación de la fracción masa de coque con el número de Reynolds.

## Conclusiones

El refinado de la malla cerca de la pared para considerar los efectos de la capa límite tiene una gran influencia en la rapidez de la transferencia de calor hacia el centro del tubo. Para valores de temperaturas de pared superior a la utilizada en este trabajo incrementa la posibilidad de formación de coque. Esto puede explicarse por el hecho de que las constantes de velocidad de reacción son dependientes de la temperatura y aumentan exponencialmente si se aumenta la temperatura, lo que implica también que el termino fuente para el coque incremente en esta misma proporción. Con este modelo se pudo determinar que para  $Re > 24,000$  prácticamente la formación de coque es despreciable, puesto que se observó que cuanto mayor sea la velocidad de flujo (altos Reynolds), menor es la posibilidad de formación de coque. Por lo cual se recomienda operar los calentadores a fuego directo bajo régimen de flujo turbulento.

De esta manera se logran proponer mejores condiciones de operación de los hornos para el refinado del petróleo (*fired heaters*) mediante la herramienta ANSYS-Fluent, con la finalidad de minimizar la formación de coque e incrementar el periodo de operación para la obtención de destilados medios y ligeros (gasolinas, diésel).

## Bibliografía

[1] Martin G., Barletta T., Vacuum unit fired heater coking-avoid unscheduled shutdowns, Pet. Technol. Q. 2001; 123-127.

- [2] Barletta T., Why vacuum unit fired heaters coke, *Pet. Technol. Q.* 2002; 123–128.
- [3] Jones D., Pujadó P., *Handbook of Petroleum Processing*, Springer, Dordrecht, The Netherlands, 448–449; 2006.
- [4] Fahim M.A., Al-Sahhaf T.A., Elkilani A.S., *Fundamentals of Petroleum Refining*, 1st ed., Elsevier, Oxford, UK; 2010.
- [5] Wiehe I.A., Asphaltene solubility and fluid compatibility, *Energy Fuels* 2012; 26: 4004–4016.
- [6] Bennett C.A., A theory describing asphaltene adhesion fouling inside heat exchanger tubes, *Heat Transf. Eng.* 2012; 33: 1246–1250.
- [7] Bennett C.A. et al., Industry-recommended procedures for experimental crude oil preheat fouling research, *Heat Transf. Eng.* 2006; 27: 28–35.
- [8] Speight J.G., *The Chemistry and technology of petroleum*, Fourth ed., CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida; 2007.
- [9] Köseoglu R.Ö., Phillips C.R., Hydrocracking of Athabasca bitumen: kinetics of formation of gases, *Fuel* 1988a; 67: 552–556.
- [10] Köseoglu R.Ö., Phillips C.R., Kinetic models for the non-catalytic hydrocracking of Athabasca bitumen, *Fuel* 1988b; 67: 906–915.
- [11] Köseoglu R.Ö., Phillips C.R., Kinetics and product yield distributions in the CoOMoO<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysed hydrocracking of Athabasca bitumen, *Fuel* 1988c; 67: 1411–1416.
- [12] Köseoglu R.Ö., Phillips C.R., Effect of reaction variables on the catalytic hydrocracking of Athabasca bitumen, *Fuel* 1988d; 67: 1201–1204.
- [13] Mendonça Filho L.G., *Modelagem e Simulação de Reator Trifásico Aplicado a Óleos Pesados com Reações de Hidrocraqueamento Térmico e Catalítico, Demetalização e Deposição de Coque na Mistura e no Catalisador*, Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas — SP, Brazil; 1998.
- [14] Takatsuka T., Wata Y., Hirohama S., Fukui Y., A prediction model for dry sludge formation in residue hydroconversion, *J. Chem. Eng. Jpn.* 1989; 22 (3): 289–303.
- [15] Bayat M., Aminian J., Bazmi M., Shahhosseini S., Sharifi K., CFD modeling of fouling in crude oil pre-heaters, *Energy Convers. Manage.* 2012; 64: 344–350.
- [16] Souza B.A., Matos E.M., Guirardello R., Nunhez J.R., Predicting coke formation due to thermal cracking inside tubes of petrochemical fired heaters using a fast CFD formulation, *J. Pet. Sci. Eng.* 2006; 51: 138–148.
- [17] Fontoura D., Matos E., Nunhez J., A three-dimensional two-phase flow model with phase change inside a tube of petrochemical pre-heaters, *Fuel* 2013; 110: 196–203.
- [18] Wimpres R.N., Rating fired heaters, hydrocarbon process, *Pet. Refin.* 1963; 42 (10): 115–126.
- [19] Laufer J., *The Structure of Turbulence in Fully Developed Pipe Flow*, National Advisory Committee of Aeronautics 1174, National Aeronautics and Space Administration of The United States of America, Washington D.C.; 1952 (October 28).
- [20] Incropera F., Dewitt D., *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, 5th ed., John Wiley & Sons, New York; 2002.

# DISEÑO TERMODINÁMICO DE PROCESOS DE REFRIGERACIÓN CRIOGÉNICA PARA LA REDUCCIÓN DEL CONSUMO DE ENERGÍA.

*Jorge Luis García Castillo<sup>a</sup>, Martín Picón Núñez<sup>a</sup>*

<sup>a</sup>Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, DCNE, Noria Alta S/N, C. P.: 36050, Guanajuato, Gto, México.

jorgegarciaug@gmail.com

## **Resumen.**

El objetivo del presente trabajo es llevar a cabo el estudio de un ciclo de refrigeración criogénica, haciendo uso del concepto *Energía Mínima de Licuefacción*. Se hace uso del software comercial EES, *Engineering Equation Solver* por sus siglas en inglés. Fue analizado el ciclo de expansión de refrigerante, usando nitrógeno como fluido de trabajo. Se han determinado las propiedades termodinámicas a partir de ajustes experimentales contenidas en el software empleado. Se utilizan turbo expansores y compresores, haciendo uso del concepto de eficiencia isentrópica constante. Se toma como caso de estudio el proceso de licuefacción de Gas Natural. Una manera eficiente de reducir el consumo de energía, es agregar una etapa de pre-enfriamiento al refrigerante, usando la configuración reportada por Y.L Ju, 2014. Son evaluados distintos arreglos y configuraciones que permitan reducir la potencia neta del ciclo. El presente estudio adquiere importancia, ya que es posible calcular el número de etapas de compresión-expansión en el ciclo de expansión de nitrógeno, reduciendo el consumo de energía. Asimismo, se determina la tecnología más adecuada para la etapa de pre-enfriamiento. Este estudio permite evaluar y comparar las principales fortalezas y limitaciones del ciclo de refrigeración por expansión con otras tecnologías de licuefacción comerciales.

## **Palabras clave:**

*Gas natural, proceso de licuefacción, expansión de nitrógeno, GNL, Exergía.*

## **Introducción.**

El Gas Natural Licuado, es producido por la refrigeración criogénica de gas natural después de la remoción de los componentes ácidos y de agua. A través del mundo, el transporte de gas natural es más económico si es llevado en su forma líquida, es por ello que cada vez más se depende de la licuefacción y transporte mediante tanques especializados [1].

En los años recientes, se han realizado importantes trabajos de investigación enfocados a reducir el consumo de energía utilizada en el proceso de licuefacción de gas natural. Una tecnología de

refrigeración de amplio uso en la industria del gas natural es la configuración en cascada. Se ha llevado a cabo el análisis de un ciclo de licuefacción en cascada, usando tres refrigerantes independientes a distintos niveles de temperatura. Por medio de técnicas de optimización y reglas heurísticas, se estudiaron varias alternativas, determinando el número óptimo de niveles de presión haciendo uso de válvulas de expansión[2]. Surge un área de oportunidad en la posibilidad de generar trabajo mediante equipos de expansión.

Asimismo, los ciclos criogénicos que hacen uso de mezclas de refrigerantes son una tecnología importante debido al buen ajuste de la curva de evaporación del refrigerante con la curva de enfriamiento del gas natural. Se ha llevado a cabo un estudio matemático de un ciclo de licuefacción a base de refrigerante mixto con recuperación de gas natural. Incorporando unidades de separación de metano (des-metanizadora) y etano (des-metanizadora), se hace uso del calor generado durante la compresión como fuente de calor en los reboilers. Se ha reducido el consumo de potencia (9.64%) y el flujo másico de refrigerante (11.68%) [3].

En años recientes, se han desarrollado nuevas tecnologías de licuefacción que se aplican en la producción de gas natural en yacimientos en el mar. Una característica de dichos procesos es que no son usados refrigerantes convencionales, siendo estos sustituidos por refrigerantes tales como CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub> líquidos.

Uno de los parámetros más impactantes en el desempeño en los ciclos de refrigeración criogénica es el número de niveles de presión. El uso de los ciclos de expansión de refrigerante tiene como objeto aprovechar la energía contenida en las corrientes de alta presión y ser usada como potencial de enfriamiento.

En un esfuerzo por cuantificar el efecto de la presencia de otros componentes en el gas natural [4] ha introducido el concepto licuefacción-destilación a través de un ciclo de expansión de nitrógeno con pre-enfriamiento con propano. Encontrando que el contenido de nitrógeno incrementa el consumo de potencia de la unidad.

Los ciclos de expansión de refrigerante pueden ser implementados en conjunto con otros tipos de tecnología. Se propone el uso de ciclo Brayton inverso en cascada para la licuefacción de gas natural, utilizando como fluidos de refrigeración nitrógeno, etileno y propano. Se ha observado que esta configuración tiene el potencial de ser implementado a gran escala [5].

Los ciclos de expansión de refrigerante poseen la cualidad de auto enfriarse en los equipos de intercambio de calor. Con la finalidad de incrementar la eficiencia del ciclo, se introduce el uso de sistemas externos de pre-enfriamiento del refrigerante.

Se realizó expansión de nitrógeno simple con pre-enfriamiento con propano y R410a. Encontrando que es posible tener una reducción de potencia de la unidad[6].

Es posible recuperar potencia a través de equipos de expansión, Se ha llevado a cabo un proceso de optimización en un ciclo de refrigeración de *expansión simple* con nitrógeno, encontrando que es posible reducir el flujo másico de refrigerante como una función de la relación de presiones.

En estudios más recientes, han sido analizada la expansión de refrigerante en múltiples etapas, así como una mezcla entre metano y nitrógeno como fluido de trabajo [7].

A pesar del considerable trabajo que ha sido realizado en estudios basados en técnicas de optimización matemática haciendo uso de simuladores comerciales. Existe una brecha de conocimiento para determinar el número óptimo de etapas de compresión y expansión en ciclos de expansión de refrigerante, haciendo uso del principio de consumo mínimo termodinámico necesario para llevar a cabo la licuefacción de gas natural. El presente trabajo estudia distintos escenarios de licuefacción, por medio de las diferentes tecnologías de refrigeración criogénica, estos son: cascada, refrigerante mixto y expansión de nitrógeno. Se pretende eliminar las etapas de pre-enfriamiento.

### Metodología.

Se analiza un proceso de refrigeración criogénica haciendo uso del software *Engineering Equation Solver*, EES por sus siglas en inglés. Se toma como caso de estudio la licuefacción de gas natural haciendo uso de un ciclo de refrigeración de expansión simple de nitrógeno fijando una diferencia de temperaturas mínimas  $\Delta T_{\min}$  en los intercambiadores de calor. Se muestra en la figura 1 y tabla 1 el caso de estudio mostrado.

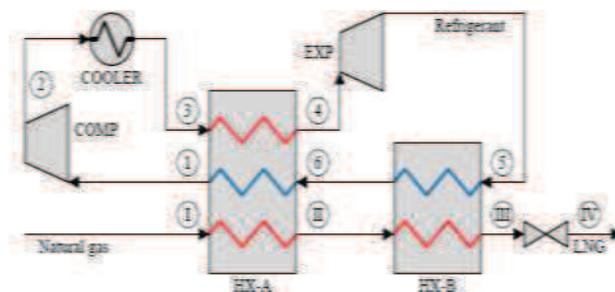


Figura 1 Diagrama de flujo del proceso de expansión de Nitrógeno (Austbø, 2015).

Es llevado a cabo un estudio teórico del proceso, proponiendo distintos arreglos de redes de Intercambiadores- Compresores- Expansores, realizando la evaluación económica de las alternativas propuestas.

Tabla 1. Datos de operación y propiedades físicas del gas natural.

Variable	Unidad	Valor
Flujo másico $\dot{m}_{GN}$	kg/s	1
Presión de entrada(alimentación) $P_1$	bar	55
Temperatura de entrada(Alimentación)	K	293.15
Temperatura de Salida (Productos) $T_9$	K	115
Composición Molar		
Metano	-	0.897
Etano	-	0.055
Propano	-	0.018
N-butano	-	0.002
Nitrógeno	-	0.028

Asimismo, se estudia el ciclo de expansión de refrigerante en múltiples etapas, realizando una comparación con ciclos de refrigeración criogénica cascada y refrigerante mixto, bajo las condiciones establecidas en el caso de estudio. La tabla 2 muestra los arreglos sujetos a estudio.

Tabla 2. Configuraciones Compresores-Expansores.

Arreglo	Etapas de Compresión.	Etapas de Expansión
A	1	1
B	2	2
C	4	4
D	6	6
E	8	8

## Resultados.

Se estudió el ciclo de expansión de refrigerante, usando nitrógeno como fluido de trabajo. Es posible reducir el consumo de potencia haciendo uso de la presión contenida en las corrientes de proceso. Se observa que puede reducirse la cantidad de refrigerante en un 32% sólo con incrementar la relación de presiones de 5 a 9 en el ciclo de refrigeración. Dicho comportamiento se muestra a continuación en la figura 2.

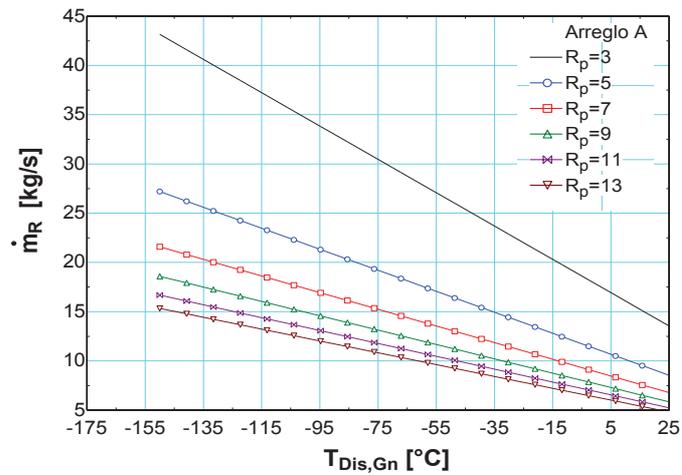


Figura 2. Arreglo A:  $T_{Dis,Ng}$  vs  $\dot{m}_{Ref}$ ,  $\Delta T_{Hot} = \Delta T_{Cold} = 2K$ ,  $P_1 = 10$  Bar.

Respecto a la evaluación respecto a otras tecnologías de licuefacción se han obtenido los siguientes resultados, los cuales se muestran en la Tabla 3. Puede observarse que, al realizar el proceso de compresión en *dos etapas*, se tiene una reducción en el consumo de potencia, esto se encuentra asociado con una reducción en el costo de dichos equipos. En el caso en mención (*Arreglo B*), se tiene un costo de \$ 794,600 USD, el cual comparado con el proceso en cascada resultó en una inversión mayor en un **2.5%**.

Por otro lado, realizando el proceso de compresión en 4 etapas, se presenta nuevamente una reducción en la potencia de compresión, permitiendo reducción de costos. Se tiene un costo de \$ 703,600 USD, lo que, en comparación con el proceso en cascada, representa una reducción de un **10%**, equivalente a \$ 71,100 USD.

Tabla 3 Costos de equipos de compresión para distintas tecnologías de licuefacción.

Tecnología de licuefacción	Potencia compresor (kW).	del Potencia compresor (Hp).	del Costos de compresores (USD).
Proceso en cascada	2,017.85	2,704.89	\$ 774,700
Refrigerante mixto.	2,282	3,058.90	\$ 793,100
Expansión de N <sub>2</sub> arreglo A (1 comp-1 Expansor)	3,300	4,423.59	\$ 1,152,800
Expansión de N <sub>2</sub> arreglo B (2 comp-2 Expansor)	2,942	3,943.70	\$ 794,600
Expansión de N <sub>2</sub> arreglo C (4 comp-4 Expansor)	2,568	3,442.36	\$ 703,600

## Conclusiones

Se ha realizado el análisis de un ciclo de refrigeración de expansión de nitrógeno, estudiando los escenarios de 1, 2, 4 y 6 etapas de compresión/expansión siendo representadas por los arreglos A, B, C y D respectivamente.

Se ha observado, para un caso de estudio a pequeña escala de licuefacción, que es posible:

- Reducir la cantidad de refrigerante utilizado para alcanzar las condiciones del proceso deseadas.
- Al incrementar las etapas de compresión/ expansión es posible reducir la potencia de compresión y por lo tanto el consumo de potencia neta del ciclo.

Es deseable que la relación de presión individual por compresor sea mayor a 2; esto con la intención de maximizar el beneficio de incrementar el número de equipos adicionales. Los parámetros de diseño que se usan para el análisis de los casos de estudio son:  $R_p = 9$  y una temperatura intermedia del gas natural a la salida del intercambiador HXA  $T_{Dis,GN} = -75^\circ C$ .

Es importante mencionar que, para el caso de proceso de expansión en cascada, se tiene un intercambiador de calor extra, así como un número mayor de equipos y ciclos, lo que se verá reflejado en mayores costos tanto de inversión, así como de mantenimiento.

El proceso de compresión en 4 etapas presenta ahorros importantes respecto a una etapa, con una reducción en el consumo de potencia con respecto a éste de **39%**.

Analizar mediante técnicas de optimización matemática, la relación de presión óptima individual en escenarios de 4, 6 y 8 etapas de compresión-expansión.

El desarrollo de refrigerantes en función de las curvas de enfriamiento/curvas de evaporación en procesos criogénicos es otra área de oportunidad para reducir el consumo de potencia en este tipo de procesos.

Otra área importante de desarrollo es el análisis termo-económico. Esta herramienta encuentra su mayor aplicación en el análisis de la operación para reducir al mínimo las pérdidas de potencia como consecuencia de situaciones de mal funcionamiento de los equipos involucrados.

## Bibliografia

- [1] Romero, G. M. (2014). Thermodynamic analysis of a Brayton cycle and Rankine cycle arranged in series exploiting the cold exergy of LNG (liquefied natural gas). *Energy*, 927-937.
- [2] Kamalinejad, M., & Amidpour., M. (2013). Optimal synthesis of Cascade Refrigeration in Liquefied Natural Gas cycles by Pinch-Exergy. *Journal of Oil, Gas and Petrochemical Technology*.
- [3] Tianbiao. He, Y. J. (2014). Design and optimization of a novel mixed refrigerant cycle integrated with NGL Recovery process for small scale LNG plant. *I & EC Research*.
- [5] Myung Chang, H. (2011). An efficient multi-stage Brayton-JT cycle for liquefaction of natural gas. *Cryogenics*.
- [6] Y.L Ju, T. H. (2014). Performance Improvement of Nitrogen Expansion Liquefaction Process for Small Scale LNG Plant. *Cryogenics*.
- [7]Tianbiao He, Y. J. (2015). Optimal synthesis of expansion liquefactioncycle for distributed scale LNG plant. . *Energy*.

## HIERRO COMO PRECURSOR EN LA HIDRODESULFURACIÓN DEL TIOFENO: COMPARACIÓN ENTRE $Fe^{+2}$ Y $Fe^{+3}$ .

*Sorelis Nieto-Zambrano<sup>a</sup>, Joaquín Luis Brito<sup>b</sup> Elaine Severino<sup>b</sup>, Aida Liliana Barbosa<sup>c</sup>*

<sup>a</sup> Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, Col. Noria Alta, C.P. 36050, Guanajuato, Gto, México.

s.nietozambrano@ugto.mx

<sup>b</sup> Centro de Química. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. I.V.I.C. Apartado 21827, Caracas 1020A, Venezuela.

joabrito@ivic.gob.ve

<sup>c</sup> Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Nuevos Materiales (LICATUC), Universidad de Cartagena, Cartagena (Colombia)

### Resumen

Se estudió la actividad catalítica de molibdatos y heteropolimolibdatos de hierro [HPMoFe (II)], en la reacción de HDS (Hidrodesulfuración) del tiofeno. Los precursores oxídicos fueron caracterizados mediante DRX, FT-IR, TPR, análisis químico elemental y sus áreas superficiales fueron determinadas por el método BET. Se halló que, con los compuestos férricos, la actividad catalítica fue menor que con los compuestos ferrosos.

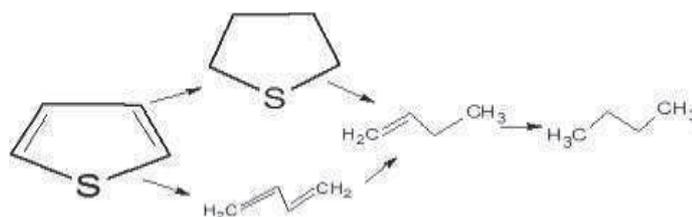
El objetivo de esta comunicación fue comparar una serie de compuestos ferrosos y férricos como precursores catalíticos para la HDS del tiofeno y confirmar que el  $Fe^{+2}$  actúa mejor como promotor que el  $Fe^{+3}$  para la reacción mencionada.

**Palabras Claves:** *HDS, precursores ferrosos, molibdatos, coordinación tetraédrica del molibdeno, heteropolimolibdatos, fase Anderson.*

### Introducción

Los catalizadores de hidrodesulfuración (HDS) constan de sulfuros de molibdeno y un segundo metal de transición como promotor. El Mo suministra el componente activo y usualmente, Co o Ni actúan como promotores.

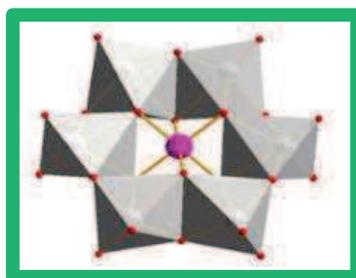
Brito.J.L y colen un artículo previo [1], reportaron que molibdatos no soportados de Fe, Co y Ni divalentes presentaban una buena actividad catalítica en HDS del tiofeno (Esquema 1):



*Esquema 1. Reacción HDS del tiofeno*

Dos fases del  $\text{FeMoO}_4$  anhidro, la fase  $\beta$  con el Mo en ambiente tetraedral fue mejor precursor que la fase  $\alpha$ , en coordinación octaedral. En desacuerdo con varias publicaciones, concernientes con el inferior papel promotor del Fe y su escaso uso como tal, Brito J.L. y col, obtuvieron una actividad para  $\beta\text{-FeMoO}_4$  comparable a la de  $\beta\text{-CoMoO}_4$ . Se planteó la necesidad de verificar si la actividad catalítica más alta de la fase  $\beta$  de los molibdatos, era un hecho generalizado para dicha fase y favorecida por la coordinación tetraedral del Mo. Adicionalmente, para evaluar la influencia del estado de oxidación en la conversión del  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ , se midió la actividad catalítica de HPMo de Fe (II) y (III) sintetizados por co-precipitación con los  $\text{FeMoO}_4$ .

Se evaluaron las fases Anderson de los HPMo (ver su unidad poliédrica en figura 1) y las fases  $\alpha$ ,  $\beta$  de los molibdatos ( $\text{MMoO}_4$ ) de Fe (II) y (III) para cada clase de compuestos, respectivamente. Las fórmulas  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_6\text{FeMo}_6\text{O}_{24} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y  $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{FeMo}_6\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  identifican a los HPMo con el heteroátomo divalente o trivalente, respectivamente [2].



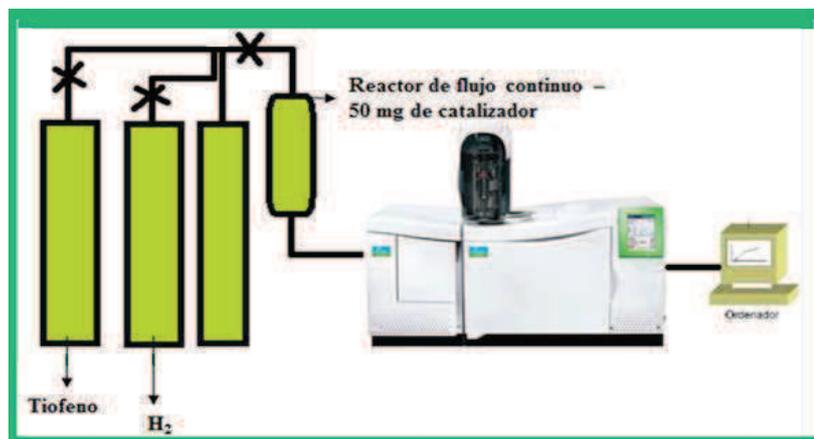
*Figura 1 . Representación poliédrica de la fase Anderson  $X\text{Mo}_6\text{H}_6\text{O}_{24}$*

## Metodología

### a) Síntesis y Caracterización

Se controlaron las condiciones de síntesis de los molibdatos ferrosos a fin de obtener exclusivamente los compuestos ferrosos.

En el caso de los compuestos ferrosos, se mantuvo una atmósfera inerte de N<sub>2</sub> en presencia de H<sub>2</sub>O y durante los tratamientos térmicos, para evitar su oxidación[1]. Los compuestos férricos se sintetizaron de manera similar, excepto atmósfera inerte. El complejo de HPMoFe (III) se sintetizó según Nomiya y Col [3]. Las condiciones para los ensayos catalíticos se ilustran en figura 2.



$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$   $7 \times 10^{-5}$  mol/min,  $160 \text{ cm}^3/\text{min}$   $\text{H}_2$ ,  $400 \text{ C}$ , presulfur.  $\text{H}_2\text{S}$   $1 \text{ h}$

Figura2. Esquema del montaje catalítico

## Resultados y Discusión

La caracterización estructural por DRX, las señales IR en la región de la “huella digital” debajo de  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , análisis químico elemental y Reducción a Temperatura Programada (TPR, por sus siglas en Inglés) permitieron la identificación positiva de los compuestos (figura 3 y 4).

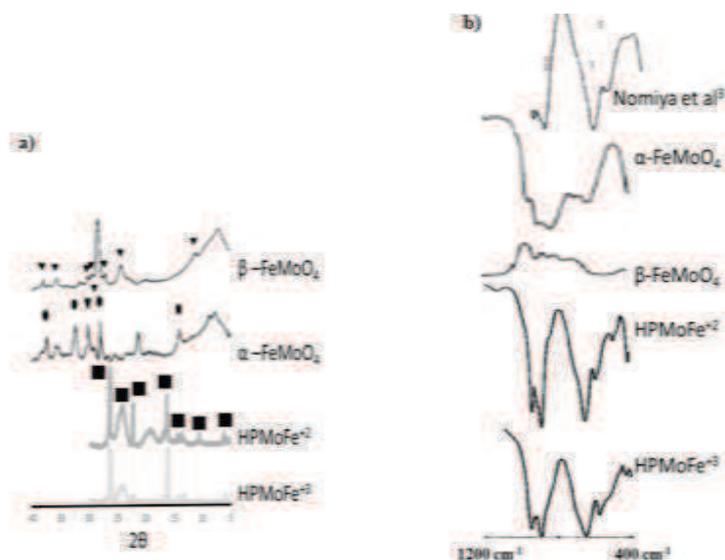
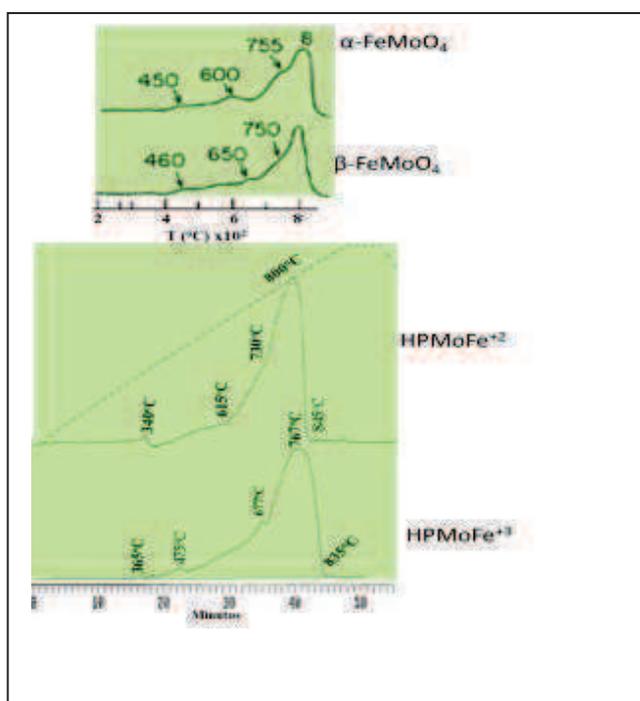


Figura 3. a) Difractograma de los compuestos oxidicos  
b) Espectros IR de los productos

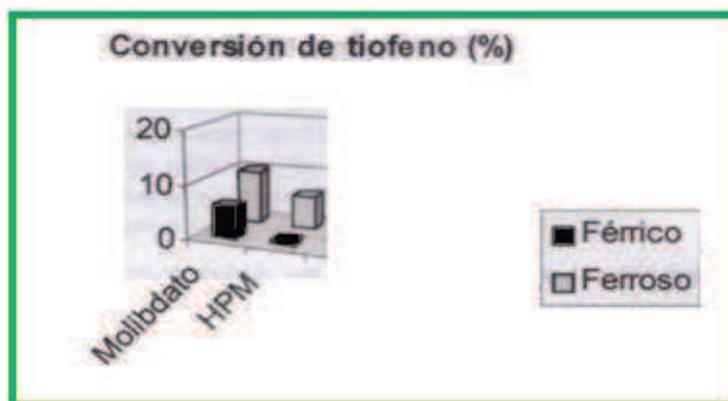
Los difractogramas de los compuestos en la región  $2\theta$  de 5-40 grados, exhiben las señales características para molibdatos y heteropolimolibdatos (HPMo). Las señales para los HPMoFe (II) y (III), se asemejan al HPMoCr (II), archivo de difracción de rayos X en polvo, PDF (PowerDiffraction File, siglas en Inglés) # 24-36. Las intensidades de los picos son mayores para el complejo férrico, indicando mayor cristalinidad y no se observaron diferencias estructurales entre los HPMoFe di- y trivalente. Los molibdatos correspondieron con el PDF #22-1115 y 22-268 para el  $\alpha$  y  $\beta$ -FeMoO<sub>4</sub>, respectivamente. Los HPMo presentaron ligeras diferencias en los reductogramas (figura 4). Los picos en el TPR aparecen a T mayores para el HPMoFe(II), aunque poco difiere del respectivo



**Figura 4.** TPR de los compuestos oxidicos

Fe(III). Similarmente con los molibdatos, el férrico se reduce a menor T. Bandas IR de los molibdatos y HPMoFe se muestran en figura 3b. En general, las áreas superficiales fueron menores de 10 m<sup>2</sup>/g y sus relaciones atómicas determinadas por espectroscopía de A.A, indicaron buen acuerdo con las teóricas.

Las medidas de actividad HDS del C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S con precursores no soportados y presulfurados se muestra en la fig. 5.



**Figura5.** Conversión de Tiofeno (%)

La actividad en la conversión del  $C_4H_4S$ , incrementó en el estado ferroso para el HPMo. Se observó que el  $HPMoFe^{+3}$ , se desactiva hasta una conversión casi nula, cuando el  $HPMoFe^{+2}$  mantuvo su actividad al cabo de 2 h. No obstante, a su alta cristalinidad, es interesante la buena actividad observada para los HPMoFe. Por otra parte, el  $Fe^{+2}MoO_4(\beta)$  presenta una actividad comparable al  $CoMoO_4$  (precursor para HDS). En trabajos previos, el  $Fe^{+3}_2(MoO_4)_3$  presentó notable actividad en el estado estacionario. Esto es explicado por el hecho de que el  $Fe_2(MoO_4)_3$  al ser sometido a los pre-tratamientos reductores, produce el  $\beta$ - $FeMoO_4$ , la cual, fue la fase con mejores resultados. A diferencia de los molibdatos, el Fe está más protegido dentro de la caja Anderson del HPMo, lo que haría difícil su reducción al estado ferroso sin antes deteriorarse irreversiblemente el HPMo. Las diferencias en ésta catálisis entre las fases [ $\alpha$ ,  $\beta$ ], también sugieren que la coordinación del Mo en la fase precursora tiene significativa influencia en las propiedades catalíticas de los sulfuros. La coordinación tetraédrica del Mo ( $\beta$ ) favorece una mayor hidrogenación. Además, el metal ferrosoproduce efectos positivos en la catálisis [1,4].

## Conclusiones

Los resultados indicaron que los óxidos mixtos no soportados de Fe(II) - Mo pueden ser eficientes precursores de sulfuros activos en HDS, si se asegura su estado ferroso.

## Bibliografía

- [1] Brito, J.L., Barbosa A.L. (1997). "Effect of phase composition of the oxidic precursor on the HDS activity of the sulfide molybdates of Fe (II), Co (II) y Ni (II). J.Catal. 171, 467.
- [2] Bertolini, G.R. (2013). "Síntesis y caracterización de nuevos catalizadores heterogéneos basados en heteropolimolibdatos para la hidrogenación selectiva de cinamaldehído" Tesis de Doctorado Química.

Universidad Nacional de la Plata, La Plata, Argentina.

[3] Nomiya. K.,Takahashi. T.,Shirai. T, Niwa. M. (1987). “*Anderson Type Heteropolyanions molybdenum (VI) and Tungsten (V)*” Polyhedron. 6, (2), 213-218.

[4] Amaya. S.L. et al. (2014). “*Effect of the divalent metal and the activation temperature of NiMoW and CoMoW on the dibenzothiophene hydrodesulfurization reaction*” Apply Cat. B:Environmental. 148-149, 221-230.